
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906946 0


Journal
PAH





Journal
für
Chemie und Physik

in Verbindung
mit
mehreren Gelehrten

herausgegeben
vom
Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,
aufserordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

LXVI. Band.
(Der dritten Reihe sechster Band.)

Halle,
bei Eduard Anton.

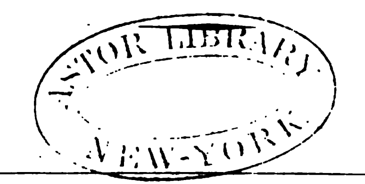
1832.

Neues Jahrbuch
der
Chemie und Physik.

Eine wissenschaftliche Zeitschrift
des
pharmaceutischen Instituts zu Halle.

Unter besonderer Mitwirkung
der
HH. Bischof, Brandes, Doebereiner, Duflos, Kümtz, Karsten, Kersten, Marx, Nöggerath, Otto, Prückner, Reichenbach, Schübler, Schüler, Schweigger und *Wiggers*,
herausgegeben
vom

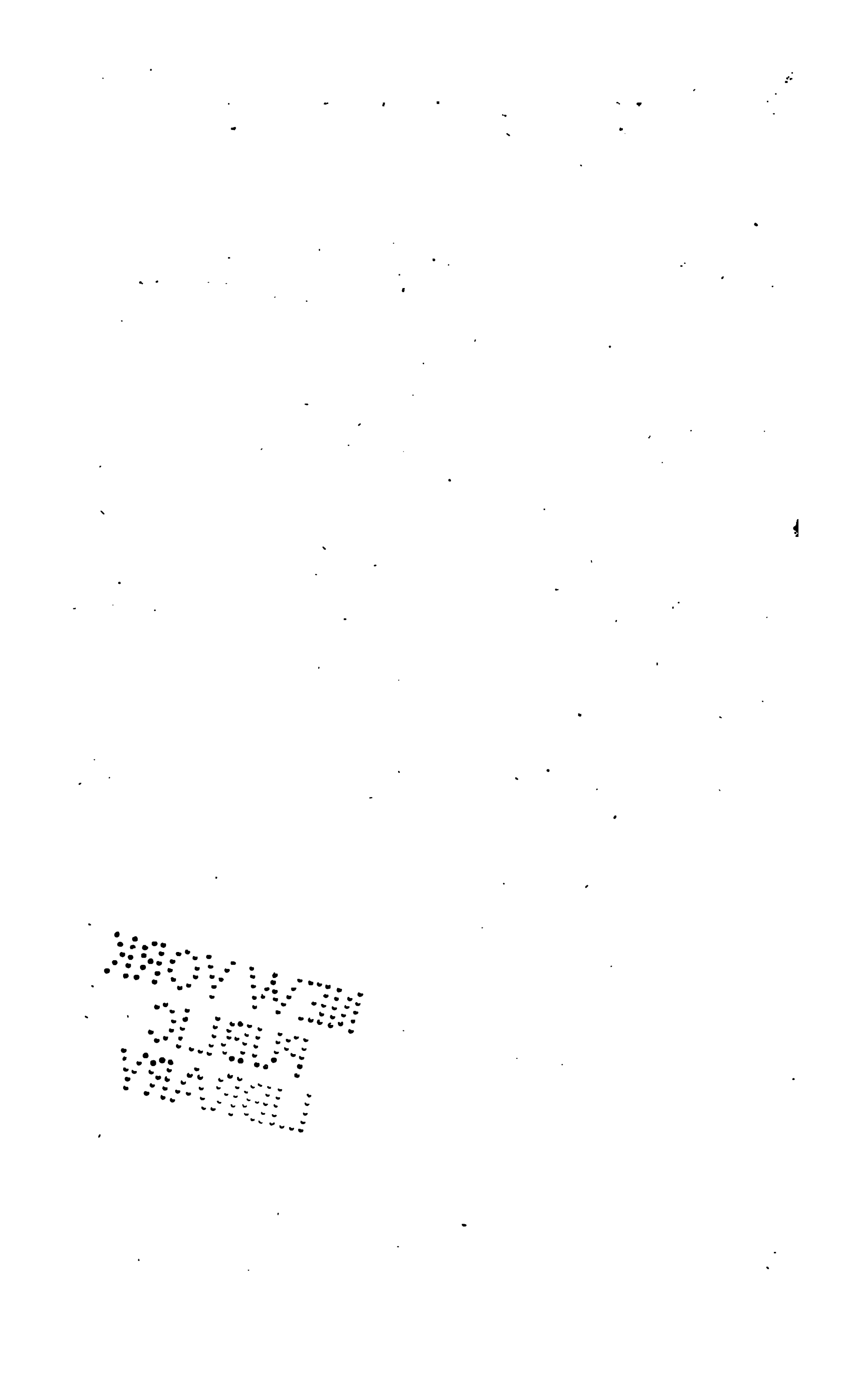
Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,
außerordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.



Sechster Band.
(1832. Band III.)

Halle,
bei Eduard Anton.

1832.



Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

Zur Mineralogie und Metallurgie S. 1—72.

Dritttes und viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

Zur organischen Chemie S. 345—362.

Verbesserungen.

B. V. S. 387. Z. 24 v. o. anstatt „unter einerlei Art“ lies unter einerlei Umständen.

„ „ „ 382. „ 6 v. u. anstatt „der Hornblende“ lies der Hornblende und des Augits.

Zur Mineralogie und Metallurgie.

1. *Untersuchung mehrerer gallertartigen und neueren Producte des Mineralreiches,*

von

C. *Kersten* in Freiberg.

Wenn es einerseits keinem Zweifel unterliegt, dass die Ermittelung der chemischen Zusammensetzung der naturhistorischen selbstständigen Specien des Mineralreiches für die mineralogische Chemie von grosser Wichtigkeit ist: so dürfte es auch anderseits nicht abgeläugnet werden können, dass aus der genauen Untersuchung der, auf einer niederen Stufe der Ausbildung stehenden, Mineralkörper der Wissenschaft auch Vortheile erwachsen können. Nur durch gemeinschaftliche Untersuchung der krystallisirten und unregelmässig gestalteten Individuen des Mineralreiches wird die allgemeine Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Producte desselben erweitert werden. Die letzteren scheinen aber in neuerer Zeit minder Gegenstand der Bearbeitung der Chemiker zu seyn. Die Grundursachen dieser Erscheinung dürften nicht fern liegen. Sie finden sich grossentheils in der, jedenfalls grösseren, Nützlichkeit der Untersuchung krystallisirter Mineralkörper; sind aber wohl auch darin zu suchen, dass bei jenen glänzende Entdeckungen, die Auffindung neuer oder seltener Stoffe, überhaupt die Erlangung in die Augen fallender Resultate, eher in den Grenzen der Wahrscheinlichkeit liegt, als bei der Untersuchung unregelmässig gestalteter, wie man sie auch wohl nennt, todter Gebilde des Mineral-

reichs. Auch dürfte wohl im Allgemeinen angenommen werden können, dass die Zerlegung krystallisirter, durch ihre naturhistorischen Eigenschaften für die Sinne angenehm charakterisirter, Mineralkörper bei weitem mehr Vergnügen gewährt, als die der formlosen, bei denen die Einförmigkeit vor und nach der Zerlegung ziemlich gleichen Schritt hält, — gleichsam ein charakteristisches Merkmal bildet.

Herr *Mohs* hat diese Mineralkörper nicht in seinem Systeme aufgenommen. Herr *Haidinger* hat jedoch mehreren derselben einen Platz in der, von ihm neu aufgestellten, Ordnung der *Terene* eingeräumt; eben so hat Herr *Breithaupt* mehrere, besonders gallertartige Mineralien, in eine Ordnung (*Porodine*) vereinigt.

Seit einigen Jahren habe ich verschiedene eigenthümliche derartige Mineralien untersucht und auf die Erforschung ihrer chemischen Zusammensetzung dieselbe Sorgfalt gerichtet, mit welcher man gewöhnlich die der, in ihrer Ausbildung höher stehenden, krystallisirten Mineralkörper zu ermitteln bemüht ist.

Da Zusammenstellungen von Untersuchungen ganzer mineralogischen Geschlechter und Specien mir von grösserem Nutzen für die Wissenschaft zu seyn scheinen, als die isolirte Relation über die Zusammensetzung einer oder der anderen, zu einer Species gehörenden, Varietät: so habe ich erst jetzt eine derartige Zusammenstellung der Analysen mehrerer, in ihren naturhistorischen Eigenschaften einander verwandten Mineralien unternommen, obschon einzelne bereits vor längerer Zeit angestellt waren. In der Hoffnung, dass die erhaltenen Resultate der Beachtung nicht gänzlich unwerth seyn dürften, wenigstens einige Beiträge zur Kenntniss der Mischung mehrerer vaterländischen Mineralien liefern, theile ich sie im Folgenden mit.

---

1. *Kupfermanganerz von Schlackenwalde.*

Dieses Mineral findet sich nur derb, kleinnierig und traubig, besitzt eine bläulich schwarze Farbe, Fettglanz, unvollkommen muscheligen Bruch und ein specifisches Gewicht von 3,10—3,21. Es ist undurchsichtig, etwas spröde, leicht zerspringbar und hält das Mittel zwischen halbhart und weich.

Nach dem Pulvern erscheint seine Farbe ein wenig lichter.

Herr *Berzelius* stellt dieses Mineral in seinem neuen Systeme (s. *Poggendorff's* Ann. Bd. XII. S. 14.) zwar auf, ohne jedoch seine chemische Zusammensetzung anzugeben, woraus folgen dürfte, dass er die Richtigkeit einer älteren Untersuchung *), nach welcher dieses Mineral in 100 Theilen aus

82,00 schwarzem Manganoxyde,
13,50 schwarzem Kupferoxyde,
2,00 Kiesel,
97,50

bestehen soll, in Zweifel zieht.

Diess gab Veranlassung zur nachstehenden Analyse, welche mit vollkommen reinen Stücken unternommen wurde.

Für sich im Glaskolben erhitzt, giebt das Mineral, indem es eine dunkelschwarze Farbe annimmt, viel Wasser aus, welches keine Reaction zeigt. Auch ist durchaus keine Entwickelung von Ammoniak wahrzunehmen. Auf Kohle erhitzt, ist, ausser einer dunklern Färbung, keine Veränderung des Minerals, und weder ein Geruch, noch ein Beschlag, zu bemerken.

Mit Borax im Oxydationsfeuer erhält man, nach einem grossen Zusatze des Minerals, eine Perle, welche, so lange sie noch heiss ist, violett, kalt schmutzig rosenroth, von einem noch grösseren Zusatze, warm dunkelviolett, kalt roth, ins Violette ziehend, erscheint.

Um das Mineral auf mehrere Metalloxyde zu prüfen,

*) s. *Hoffmann's* Handbuch der Mineralogie 2. Bd. 2. Abthl.

wurde ein ähnlicher Weg, als der auf dem nassen Weg ist, mittelst Fällung durch Schwefelwasserstoff die Bestandtheile einer Substanz in zwei Hauptgruppen zu theilen, eingeschlagen.

Boraxglas wurde in der äusseren Flamme so stark wie möglich mit Kupfermangan gesättigt, die Perle sodann vom Platindraht auf Kohle gebracht, hierauf anhaltend reducirt und endlich einen Augenblick mit Zinn geschmolzen. Ich beabsichtigte hierdurch, die in dem Minerale vielleicht enthaltenen Oxyde, welche die Eigenschaft besitzen, durch Reduction und durch Zusatz von Zinn aus dem Boraxglase niedergeschlagen zu werden, zu fällen, und dadurch von den Oxyden, welche bei dieser Behandlung im Boraxglase aufgelöst bleiben, als Eisen, Uran, Kobalt, zu trennen. Man erhielt ein durchsichtiges Glas, welches warm gelb, kalt licht bouteillengrün erschien, also die Reactionen des Eisens oder Urans zeigte. Gedachte Farbe der Perle erwies zugleich die völlige Abwesenheit von Kobalt.

Das aus dem Boraxglase mit Zinn Reducirte wurde in einem kleinen Kalcedonmörser mit Wasser aufgerieben. Es blieben hierbei kleine dehnbare rothe Metallblättchen zurück, welche sich in Phosphorsalz mit, in der Wärme grüner, in der Kälte blauer Farbe auflösten, demnach nur aus Kupfer bestanden.

Phosphorsalz gab mit einem sehr geringen Zusatze eine farblose, mit einem grösseren, warm eine pflaumenblaue, kalt eine violblaue Perle. Im Reductionsfeuer war die Perle vom Phosphorsalze warm grün, kalt blau, dem Violblauen sich nähernd.

Ein mit dem Minerale gesättigtes Glas von Phosphorsalz mit Zinn auf Kohle behandelt, wurde sogleich undurchsichtig rothbraun.

Mit kohlensaurem Natron gemengt und auf Kohle geschmolzen, erhielt ich, nach dem Schlämmen der Masse, metallisches Kupfer. Die Schlacke auf Silberblech gebracht und befeuchtet, zeigte eine höchst geringe, aber deutliche, Reaction auf Schwefel.

Wird Kupfermanganerz mit Wasser digerirt und das

filtrirte Fluidum verdampft, so zeigen sich kleine prismatische Krystalle, welche aus Gyps bestehen. Zugleich erhält man durch Platinchlorid in dem, über den Krystallen stehenden, Fluidum eine geringe, aber deutliche Reaction auf Kali. Salpetersaures Silber zeigte weder Phosphorsäure, noch Chlor an, daher das Kali wahrscheinlich an Schwefelsäure gebunden seyn dürfte.

In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mineral in der Kälte sehr langsam, leichter in der Wärme, mit Zurücklassung einer geringen Menge Kieselerde, auf.

Zuerst wird die Säure braun gefärbt, später grün, mit welcher Farbenveränderung eine Entwickelung von Chlor verbunden ist.

Concentrirte Schwefelsäure zeigt in der Kälte nur eine schwache Einwirkung und es entsteht eine amethystrothe Flüssigkeit. Die saure Auflösung in Chlorwasserstoffsäure wird durch Chlorbaryum getrübt. Wird in dieselbe ein Strom Schwefelwasserstoffgases geleitet, so entsteht ein braunes Präcipitat, das alleinig aus Schwefelkupfer besteht. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte farblose Flüssigkeit verraucht, mit Aetzammoniak neutralisirt und mit Kaliumeisencyanid versetzt, wird nur schwach blau gefärbt, zeigt demnach nur einen geringen Eisengehalt.

Schwefelsaures Natron bewirkt keine Fällung, dagegen oxalsaures Ammoniak eine nicht unbedeutende Trübung; die Alkalien bewirken gelbliche Niederschläge, welche in Berührung mit der Luft schnell braun werden.

Obigen Versuchen zu Folge sind die Hauptbestandtheile des Kupfermanganerzes: Manganoxyd, Kupferoxyd, Wasser; Nebenbestandtheile: schwefelsaurer Kalk, Eisenoxyd, Kieselerde und Spuren von Kali.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile geschah auf folgende Weise:

1 Gramme Kupfermanganerzes wurde in einer kleinen Glasretorte, an welcher eine Vorlage angebracht war, so lange schwach geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, und auf diese Weise der Wassergehalt bestimmt. Der Glühverlust war bei drei Versuchen fast ganz

gleich, und auch bei gesteigerter Temperatur war keine Entwickelung von Sauerstoff zu bemerken.

Eine andere gleiche Menge des Minerals wurde in Chlorwasserstoffsäure in der Wärme aufgelöst und von dem sehr geringen Rückstande, welcher sich als Kieselerde erwies, abfiltrirt. Die erhaltene Auflösung wurde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure aufgelöst und das Kupfer in der Wärme durch Aetzkali präcipitirt. Die farblose rückständige Flüssigkeit verdampfte man und versetzte sie zur Fällung des Gypses mit Alkohol. Nach Trennung desselben, wurde die Flüssigkeit, zur Entfernung des Alkohols, erwärmt, mit Aetzammoniak neutralisirt, und durch bernsteinsaures Natron die sehr geringe Menge Eisen, und hierauf durch kohlensaures Kali, in der Siedehitze, das Mangan gefällt. Die Flüssigkeit wurde mit dem Niederschlage bis zur Trockniss abgedampft und die trockne Masse mit Wasser übergossen. Der Niederschlag wurde nach sorgfältigem Aussüssen getrocknet, geglüht und aus dem erhaltenen Manganoxyd-Oxydul das Oxyd berechnet.

100 Theile Kupfermanganerzes sind zusammengesetzt aus:

74,10	Manganoxyd
4,80	Kupferoxyd
20,10	Wasser
1,05	schwefelsaurem Kalk
0,30	Kieselerde
0,12	Eisenoxyd
	Spur Kali.
100,47.	

Bemerkenswerth ist der Gehalt dieses Manganerzes an *schwefelsaurem Kalke*. Dieser scheint den ähnlichen gewöhnlichen Bestandtheil der Manganerze, den schwefelsauren Baryt, zu ersetzen.

Die Entdeckung von Kali in einem Manganerze aus dem Bayreuthischen von Herrn *Fuchs* *), veranlasste mich, das Kupfermangan auch hierauf zu untersuchen. Wirklich

*) *Dieses Journal* für Chemie und Physik. Bd. 62. Hft. 2. 1831.

ergab sich die Gegenwart des Kali's mit Gewissheit, doch in so geringer Menge, dass die quantitative Bestimmung sehr unsicher schien. Es scheint übrigens dem Minerale nur mechanisch zu adhäriren, da es sich sehr leicht durch Wasser ausziehen lässt, und möchte vielleicht von zersetztem Feldspathe oder einem ähnlichen Minerale herrühren.

Ammoniak konnte in dem Minerale nicht aufgefunden werden.

Das Kupfermanganerz bildet ein *neues Hydrat* des Manganoxydes; denn während der *Manganit*, oder das prismatoïdische Manganerz, nach *Arfwedson* und *Turner* *) 10 p. C. Wasser enthält, dessen Sauerstoff $\frac{1}{3}$ des im Oxyde befindlichen ausmacht, verhält sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoffe des Manganoxyds in dem untersuchten Minerale = 2 : 3. Seine Zusammensetzung dürfte daher durch die Formel

$$\overset{\cdots}{\overline{M}}{}^{2} + \dot{\overline{H}} \text{ mit } \dot{Cu} \text{ und } \dot{Ca}\,\overset{\cdots}{S}$$

ausgedrückt werden.

An vorstehende Untersuchung reihe ich die eines verwandten Minerales, des vom Herrn *Richter* beschriebenen

Pelokonits **).

Die vom Herrn *Breithaupt* und Herrn *Richter* mir gefälligst mitgetheilten Stückchen dieses Minerales waren so sehr mit Kupfergrün und Malachit durchzogen, dass es ungemein schwierig war, einige ganz reine Bruchstücke zu erhalten. Mit diesen wurden folgende Versuche angestellt.

In einem Glaskölbchen erhitzt, giebt das Mineral, ohne sichtbar verändert zu werden, viel Wasser aus, welches nicht reagirt.

Mit Borax liefert es eine Perle, welche im Reductionsfeuer grün und durchsichtig, im Oxydationsfeuer roth und undurchsichtig erscheint.

In Phosphorsalz löst es sich schwierig im Oxydations-

---

*) *Poggendorff's* Ann. VII. 225 u. XIV. 197. (Jahrb. XXVI. 182.

**) *Poggendorff's* Ann. Bd. XXI. S. 590.

feuer zu einem grünen, im Reductionsfeuer zu einem braunrothen Glase auf. In diesem bleibt ein Skelett von Kieselerde zurück.

Mit Soda reducirt, erhält man metallisches Kupfer. Bei der Reduction ist kein Geruch und Beschlag der Kohle wahrzunehmen.

Concentrirte Salpetersäure greift das Mineral in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur schwach an. Chlorwasserstoffsäure löst es leicht, unter Zurücklassung von sandiger Kieselerde, auf. Die Solution ist grün. In derselben zeigen Aetz- und kohlensaures Ammoniak grosse Mengen von Manganoxyd an. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist blau und enthält Kupfer. Schwefelwasserstoff fällt aus der Auflösung Schwefelkupfer. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Chlorbaryum, Schwefelsäure, oxalsaures Ammoniak nicht gefällt und enthält nur Manganoxyd und Eisenoxyd.

Um das Mineral auf Phosphorsäure und mehrere andere Säuren zu untersuchen, schmolz ich es mit Aetzkali. Die geschmolzene grüne Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, die erhaltene Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silber, Chlorcalcium und Chlorbaryum versetzt, durch keins gedachter Reagentien aber ein Niederschlag erzeugt, woraus sich die *völlige* Abwesenheit der Phosphorsäure, welche in diesem Mineral enthalten seyn soll, so wie mehrerer anderen Säuren, ergiebt.

Nach diesen Versuchen besteht der *Pelokonit* im Wesentlichen aus *Manganoxyd-Hydrat*, *Kupferoxyd* und *Eisenoxyd*, innig gemengt mit Kieselerde, — denn auch die *reinsten* Stückchen, an welchen mit der Loupe nichts Fremdartiges zu bemerken ist, lassen bei der Auflösung in Säuren die Kieselerde in Skelettform zurück. Eine quantitative Untersuchung schien daher überflüssig.

Der Verschiedenheit des Strichs zwischen dem Kupfermangan und dem untersuchten Minerale — der wesentlichste Unterschied — ist in dem grösseren Gehalte des letzteren an Eisenoxyd begründet.

2. *Pinguit von Wolkenstein.*

Unter dem Namen *Pinguit* hat Herr Prof. *Breithaupt*, im 1sten Bande 3ten Hefte dieses Jahrbuches für 1829, ein eigenthümliches Mineral beschrieben, welches auf dem Neubeschert Glück Stolln bei Wolkenstein im Erzgebirge und auf der Steinsburg bei Suhl vorkommt.

Auch ist vom Herrn Bergrath *Freiesleben* in der Oryktographie von Sachsen, Heft 5, eine ausführliche Geschichte dieses, schon in früherer Zeit, unter verschiedenen Namen und aus verschiedenen Gegenden bekannt gewesenen Minerals, so wie die vollständige Angabe seines Vorkommens in Sachsen, aufgestellt worden.

Wenn schon der Pinguit, wahrscheinlich ein neues Erzeugniss der Natur, nicht zu den vollkommneren und ausgezeichneteren zu rechnen ist, so zeigt er doch eine sehr bestimmte Individualität und Gleichförmigkeit seiner Charaktere, so dass es nicht unzweckmässsig erschien, seine chemische Zusammensetzung zu ermitteln.

Die äusseren Charaktere des von mir untersuchten Pinguits von Wolkenstein sind folgende:

Fettglanz meist gering; im Striche glänzender werdend.

Farbe zeisiggrün, stellenweis ölgrün.

Strich ebenso, ein wenig blasser.

Derb von Gestalt. Der Bruch im Grossen muschelig, im Kleinen splitterig und zuweilen uneben.

Härte = 1 oder der des Talks gleich.

Vollkommen milde. Schneidbar, wie frisch gesottene Seife.

Leicht zerspringbar.

Sehr fettig anzufühlen.

Hängt nicht an der Zunge.

Spec. Gew. = 2,315.

Im Mund ohne einen thonigen, überhaupt ohne Geschmack.

Nach dem Anhauchen ein schwacher thoniger Geruch.

I. *Quantitative Untersuchung.*

A. Verhalten im Feuer.

Erhitzt man das Mineral in einem Glaskölbchen, so giebt es viel Wasser aus, welches keine Wirkung auf die Reactionspapiere äussert, zugleich wird es schwarzbraun.

Für sich stark erhitzt, schmilzt es etwas an den Kanten und wird schwärzlich.

Von Borax wird es ziemlich leicht aufgelöst; das Glas zeigt die Reactionen des Eisens.

In Phosphorsalz löst es sich mit den Farben des Eisens und hinterlässt ein Kieselskelett.

Mit Soda schmilzt der Pinguit leicht zu einer schwarzen Schlacke, welche nicht auf Schwefel reagirt.

Mit Soda auf Platinblech behandelt, ist eine schwache Reaction auf Mangan zu bemerken.

B. Verhalten auf nassem Wege.

Wird der Pinguit als feines Pulver mit Wasser in einem Kalcedonmörser gerieben, so entsteht eine seifenähnliche Masse.

Durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure wird er leicht zersetzt, und Kieselerde scheidet sich als ein höchst zartes, ein wenig rauh anzufühlendes, Pulver ab, das jedoch hartnäckig die eigenthümliche grüne Farbe des Minerales behält. Zugleich bekommt man eine intensiv gelb gefärbte Solution. Durch wiederholtes Digeriren mit concentrirter Chlorwassserstoffsäure verliert die Kieselerde die gedachte Färbung und wird weiss.

Durch Schwefelwasserstoff wird die Auflösung des Minerales nicht verändert.

Die ätzenden Alkalien erzeugen schmutzig braune Niederschläge. Wird die chlorwasserstoffsaure Auflösung jedoch zuvor mit Salpetersäure erwärmt, so sind jene Niederschläge von einer braunrothen Farbe. Nach dem Abfiltriren dieser Niederschläge bringt oxalsaures Ammoniak in der rückständigen Flüssigkeit eine kaum merkbare, phosphorsaures Natron dagegen eine stärkere Trübung hervor.

Das, nach Verlauf von 24 Stunden sich abgesetzt habende, geringe Präcipitat zeigte, auf Platinblech mit kohlensaurem Natron behandelt, eine deutliche, aber schwache, Reaction auf Mangan, so wie, mit Kobaltsolution erhitzt, auf Talkerde. In dem, durch Aetzammoniak präcipitirten, Eisenoxyd ergab sich, bei der Behandlung mit Aetzkali, ein geringer Gehalt an Alaunerde.

Um den Pinguit auf Phosphor- und Schwefelsäure zu untersuchen, wurde 1 Theil desselben mit 3 Theilen kohlensauren Natrons geschmolzen. In der, nach dem Aufweichen der Masse mit Wasser erhaltenen, Flüssigkeit brachten jedoch, nach zuvoriger Neutralisation derselben mit Salpetersäure, Chlorbaryum und salpetersaures Silber keine Niederschläge hervor.

Ein ähnlicher Schmelzversuch, jedoch unter Hinzufügung einer kleinen Menge Salpeters, wurde noch angestellt, um über die An- oder Abwesenheit von Chrom in diesem Minerale Aufschluss zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.

Diese Erscheinung machte es sehr wahrscheinlich, dass die grüne Farbe des Minerals von einem Gehalte von *Eisenoxydul* bedingt werde. Um dieses aufzusuchen, wandte ich die von Herrn Professor *Fuchs* in Vorschlag gebrachte Methode an.

1 Gramme Pinguit wurde in einem enghalsigen Glaskolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, und, um während der Digestion den Zutritt der Luft abzuhalten, wurden zugleich einige Stückchen Kalkspath, zur Bildung einer Atmosphäre von Kohlensäure, eingebracht. Nachdem die Zersetzung des Minerales ziemlich vollendet war, wurde die Auflösung stark mit luftfreiem Wasser verdünnt; hierauf wurden Bruchstücke von reinen Kalkspathkrystallen hineingeschüttet und dann erhitzte man sie. Sogleich schied sich Eisenoxyd ab. Die von dem Niederschlage getrennte farblose Flüssigkeit bildet mit Kaliumeisencyanür einen bläulichen, an der Luft dunkeler werdenden, Niederschlag. Nachdem sie mit einigen Tropfen Salpetersäure erhitzt und sodann wiederum mit Kalkspath versetzt worden war, ent-

stand sogleich ein braunrothes Präcipitat, welches abfiltrirt, sich als reines Eisenoyd erwies. In dem abfiltrirten Fluido zeigte wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium eine kleine Menge Mangan an.

Diesen vorläufigen Versuchen zufolge, besteht der Pinguit aus Kieselerde, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, Talkerde und Spuren von Kalk.

II. *Quantitative Untersuchung.*

a) Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde 1 Grm. des Minerales so lange wiederholt geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken war. Nach dem Mittel von drei Versuchen betrug der Wassergehalt auf 1 Gramme des Minerales, die, durch die Oxydation des Eisenoxyduls bei dem Glühen entstandene, Gewichtsvermehrung berücksichtigt, $0^{Gr.},2510 = 25,10$ p. C.

b) 2 Grammen Pinguit wurden in einem enghalsigen Kolben mit Chlorwasserstoffsäure so lange digerirt, bis die Kieselerde eine weisse Farbe zeigte. Da die Digestion mehrere Stunden währte, so wurde in den Kolben von Zeit zu Zeit ein wenig kohlensaurer Kalk gebracht, um den Zutritt der Luft möglichst abzuhalten. Nach Zersetzung des Minerales wurde die Auflösung stark mit luftfreiem Wasser verdünnt, mit chemisch reinem, durch kohlensaures Ammoniak präcipitirten, kohlensauren Kalk versetzt, und so lange unter wiederholtem Schütteln digerirt, bis sich keine Luftblasen mehr einwickelten, alles Eisenoxyd präcipitirt war und die, über dem Niederschlage stehende, Flüssigkeit sich farblos zeigte. Hierauf wurde der Kolben mit Wasser gefüllt, das Präcipitat in einen Glascylinder gebracht, und dann wiederholt ausgewachen. Dabei wurde die Vorsicht gebraucht, den Cylinder mit einer mattgeschliffenen Glasplatte möglichst bedeckt zu halten. Mittelst eines Hebers wurde die Flüssigkeit hierauf von dem Niederschlage grösstentheils getrennt, letzterer sodann auf ein Filtrum gebracht, und mit heissem Wasser vollends ausgesüsst.

Die Flüssigkeit, in welcher das Eisenoxydul, Man-

ganoxydul und die Talkerde aufgelöst waren, wurde nun mit Salpetersäure versetzt, erwärmt und einstweilen bei Seite gestellt.

c) Der, bei der vorigen Operation erhaltene, Niederschlag, welcher ausser Eisenoxyd und Thonerde, noch die bei der Auflösung des Minerales zurückgebliebene Kieselerde enthielt, die, um den Luftzutritt zu der Auflösung zu vermeiden, nicht abfiltrirt worden war, wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, worin sich Eisenoxyd und Thonerde auflösten. Die Kieselerde wurde durch Filtriren getrennt, getrocknet und geglüht. Aus der Auflösung schlug ich Eisenoxyd und Thonerde gemeinschaftlich durch Aetzammoniak nieder, und trennte den Niederschlag auf die bekannte Weise durch Aetzlauge. Das Eisenoxyd wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei noch 0^Gr.^,003 Kieselerde zurück blieben. Auf diese Weise wurden erhalten 0^Gr.^,738 = 36,9000 p. C. Kieselerde, 0^Gr.^,590 = 29,500 p. C. Eisenoxyd und 0^Gr.^,036 = 1,800 p. C. Thonerde.

d) In die von *c* rückständige Flüssigkeit, welche das mittelst Salpetersäure in Oxyd umgeänderte Eisen, Talkerde und Mangan enthielt, wurde so lange kohlensaurer Kalk getragen, bis alles Eisenoxyd gefällt und die Flüssigkeit entfärbt war. Dessen Gewicht betrug nach dem Glühen 0^Gr.^,135. Diese entsprechen 0^Gr.^,122 = 6,100 p. C. Eisenoxydul.

e) Die von dem Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem der, in ihr aufgelöste, Kalk durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen und getrennt worden war, in der Wärme mit kohlensaurem Natron gefällt. Es entstand ein sehr geringer Niederschlag, dessen Gewicht nach starkem Glühen 0^Gr.^,009 betrug. Er zeigte eine bräunliche Farbe und wurde desshalb mit einigen Tropfen sehr diluirter Salpetersäure digerirt. Es hinterblieben hierbei 0^Gr.^,003 Manganoxydul-Oxyd. Die Auflösung wurde kaum merklich durch oxalsaures Ammoniak, hingegen sehr stark durch Aetzammoniak getrübt; dem zufolge sind jene aufgelösten 0^Gr.^,006 als Talkerde anzunehmen.

Aus 2 Grammen Pinguits wurden demnach erhalten:

Kieselerde	.	.	= 0Gr.,733.
Eisenoxyd	.	.	= 0 ,590.
Eisenoxyul	.	.	= 0 ,122.
Thonerde	.	.	= 0 ,036.
Talkerde	.	.	= 0 ,006.
Manganoxyd	.	.	= 0 ,003.
Wasser	.	.	= 0 ,502.
Spur Kalkerde	.	.	....
			1Gr.,997

Oder der Pinguit ist in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

Kieselerde	.	.	= 36,900.
Eisenoxyd	.	.	= 29,500.
Eisenoxydul	.	.	= 6,100.
Thonerde	.	.	= 1,800.
Talkerde	.	.	= 0,450.
Manganoxyd	.	.	= 0,148.
Wasser	.	.	= 25,100.
Spur Kalkerde	.	.	....
			99,998

In dem Pinguit verhält sich der Sauerstoff des Eisenoxyduls und Eisenoxydes zu dem des Wassers = 1 : 2; dasselbe Verhältniss findet zwischen ihm und dem Sauerstoffe der Kieselerde und Alaunerde Statt, welche zusammen gleiche Mengen Sauerstoff, wie das Wasser, enthalten.

Versucht man die chemische Zusammensetzung dieses in seiner Mischung constanten Minerales zu berechnen, so findet man sich in demselben Falle, wie bei der Berechnung der Zusammensetzung mehrerer, in der Natur vorkommender, Verbindungen von Kieselerde, Eisenoxyduloxyd und Wasser, z. B. des Cronstedtits, Thraulits u. s. w., dass man nämlich über die Art der Verbindung des Wassers in Zweifel ist. — Der eigenthümliche Aggregatzustand des Pinguits macht es mir sehr wahrscheinlich, dass Eisenoxydul und Eisenoxyd darin mit Wasser als Hydrate und nicht als Silicate enthalten sind. Ist diese Ansicht richtig, so wird die chemische Zusammensetzung des Pinguits durch die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\ \dddot{\overline{Fe}}\end{matrix}\right\}\dot{H}^6 + 2\,(\dddot{Si} + \dddot{Al})$$

darzustellen seyn.

Schlüsslich erlaube ich mir noch einiger Beobachtungen, die ich bei vorstehender Analyse zu wiederholen Gelegenheit hatte, kurz Erwähnung zu thun.

Auffallend ist es, wie, bei der Behandlung von Silicaten, welche Eisenoxydul enthalten, mit Chlorwasserstoffsäure, die sich ausscheidende Kieselerde gedachte Basis hartnäckig zurückhält und dadurch mehr oder weniger grün gefärbt erscheint. Bei der Analyse von Schlacken, welche bei den Silber- und Bleihüttenprocessen gefallen sind, und die grosse Mengen Eisenoxyduloxyds enthalten, ist jene Erscheinung sehr häufig, namentlich bei den Sub- und Singulosilicaten, welche sich ziemlich leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lassen.

Das Eisenoxydul lässt sich als solches durch mehrtägiges Digeriren mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure kaum von der Kieselerde trennen und diese zeigt nach dem Glühen eine braune Farbe. — Nur durch Salpetersäure, welche Eisenoxyd bildet, das zur Kieselerde eine höchst geringe Affinität besitzt, kann man die vollständige Trennung beider Substanzen bewirken.

Die starke Verwandtschaft zwischen Kieselerde und Eisenoxydul und der negative Charakter der ersteren zeigt sich in diesen Fällen auf eine sehr in die Augen springende Weise.

Das von Herrn Professor *Fuchs* zur Scheidung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd und vom Mangan angegebene Verfahren entspricht im höchstem Grade seinem Zweck; ich erlaube mir jedoch zu bemerken, dass man in der Wahl des Kalkspathes zur Niederschlagung des Eisenoxydes sehr vorsichtig seyn muss, denn auch der anscheinend reinste, durchsichtige und vollkommen auskrystallisirte enthält zuweilen nicht unbeträchtliche Mengen kohlensauren Mangans.

Mehrere krystallisirte Varietäten dieses Minerales von

verschiedenen Gruben der Freiberger Bergamtsrevier und vom Harze, von reinweisser Farbe, zeigten nach dem Glühen eine braune Farbe und reagirten, mit kohlensaurem Natron auf einem Platinbleche behandelt, stark auf Mangan.

Demgemäss dürfte es zu empfehlen seyn, wenn man krystallisirten Kalkspath (da die derben Varietäten dieses Minerals in der Regel noch manganhaltiger sind) zu dem in Rede stehenden Zweck anwenden will, sich von der Abwesenheit des Mangans in demselben zuvor zu überzeugen.

Sicherer möchte es aber jedenfalls seyn, sich, statt des natürlichen kohlensauren Kalkes, des künstlichen, durch kohlensaures Ammoniak präcipitirten, zu bedienen. Zwar erwächst hieraus der Uebelstand, dass hierbei ein starkes Aufbrausen Statt findet; diess kann jedoch leicht vermieden werden, wenn man den kohlensauren Kalk, mittelst einer Glasröhre, nur in sehr kleinen Parthien in die, gedachte Oxyde enthaltende, Auflösung bringt.

---

3. *Talksteinmark von Rochlitz.*

Das, vom Herrn Bergrath *Freiesleben*, Talksteinmark benannte Mineral kommt zu *Rochlitz* im Porphyr, in kleinen kugeligen Stücken, vor. Seine äussere Charakteristik ist nach Herrn *Breithaupt* folgende:

Schimmernd. Im Striche glänzender werdend.
Farbe meist weiss, ins lichte Gelbe und Rothe.
Strich weiss.

Kleinnierenförmig, und derb. Zuweilen dünn und krummschalig abgesondert.

Bruch flach muschelig.

Härte 2½ bis 3¼ (oder von der des Gypses bis über die des Glimmers.)

Wenig milde.
Etwas an der Zunge hängend.
Specifisches Gewicht 2,488 bis 2,505.
Etwas fettig anzufühlen.
In der Oryktographie von Sachsen Heft 5 S. 131 ist

das Vorkommen dieses Minerals ausführlich beschrieben, auch das Ergebniss meiner Analyse mitgetheilt.

Das von mir zur Zerlegung angewandte Stück Talksteinmark zeigte eine graulich weisse Farbe, erdigen, ins Muschelige übergehenden, Bruch und war an einigen Stellen von Eisenoxyd durchdrungen, von dem es sich jedoch durch mechanische Mittel leicht befreien liess.

Vor dem Löthrohr erleidet das Mineral für sich keine Veränderung. Borax löst es zu einem klaren farbenlosen Glas auf. In Phosphorsalz löst es sich, unter Zurücklassung eines Skelettes von Kieselerde, träge zu einer, sowohl im Oxydations- als Reductionsfeuer, farbenlosen Perle auf. Mit Kobaltsolution befeuchtet und damit erhitzt, nimmt es eine blaue Farbe an. Wird das Mineral in Pulvergestalt in einem Platintiegel geglüht, so findet weder eine Veränderung der Farbe, noch des Gewichtes, Statt.

Säuren zersetzen das Talksteinmark nur unvollständig; mit Aetzkali schmilzt es zu einer grünlichen Masse, wodurch sich ein geringer Mangangehalt zu erkennen giebt. Ausserdem fand man durch die vorläufige Analyse noch Kieselerde, Thonerde, Talkerde und eine Spur Eisenoxyd.

Zur quantitativen Untersuchung des Minerales wurden $2^{Gr.},000$ mit $6^{Gr.},000$ reinen Aetzkalis im Silbertiegel eine Stunde geglüht, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht, sodann mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und die Kieselerde, durch Verrauchen zur Trockniss, Aufweichen in Wasser und Filtriren, abgeschieden. Ihr Gewicht betrug nach dem Glühen $0^{Gr.},7524 = 37,62$ p. C. Aus der, von der Kieselerde getrennten, Flüssigkeit wurde durch Neutralisation mit einfach kohlensaurem Natron die Thonerde gefällt. Sie löste sich vollständig, mit Zurücklassung einer höchst geringen Menge rothen Eisenoxyds, in Aetzkalilauge auf. Aus dieser Auflösung wurde sie, nach zuvoriger Neutralisation mit Chlorwasserstoffsäure, durch kohlensaures Ammoniak, in der Wärme, niedergeschlagen. Das Gewicht der geglühten Thonerde betrug $1^{Gr.},2100 =$

60,50 p. C. Die Flüssigkeit, aus welcher die Thonerde gefällt war, wurde erwärmt, mit kohlensaurem Natron versetzt, der entstandene geringe Niederschlag, aus Talkerde und Manganoxyd bestehend, geglüht und mittelst diluirter Salpetersäure in der Kälte zerlegt.

Hierdurch erhielt man 0Gr.,0164 = 0,82 p. C. Talkerde und 0Gr.,0126 = 0,63 p. C. Manganoxyd.

2Gr.,000 Talksteinmark von Rochlitz wurden daher zerlegt in

1Gr.,2100	Thonerde
0 ,7524	Kieselerde
0 ,0164	Talkerde
0 ,0126	Manganoxyd
Spur	Eisenoxyd
1Gr.,9914	

oder 100 Theile sind zusammengesetzt aus:

60,50	Thonerde,
37,62	Kieselerde,
0,82	Talkerde,
0,63	Manganoxyd,
Spur	Eisenoxyd,
99,57	

Sehr ähnliche Resultate erhielt Herr *B. Cotta* bei der Wiederholung dieser Untersuchung in meinem Laboratorio.

Das *Talksteinmark* von *Rochlitz* ist demnach ein Thonerdesubsilicat, in welchem der Sauerstoff der Kieselerde zum Sauerstoffe der Thonerde sich verhält = 2 : 3, und man kann seine Zusammensetzung durch die Formel

$$\ddot{A}l^3 \ \dot{S}i^2$$

ausdrücken.

---

4. *Hyacinthrothes Pechuran von Johanngeorgenstadt.*

Dieses interesssante, wenig bekannte Mineral hat Herr Bergrath *Freiesleben* in seinen Beiträgen zur mineralogischen Kenntniss von Sachsen (2te Liefer. S. 187) beschrieben. Es ist opalartig, zeigt eine mehr oder weniger röthlich gelbe und hyacinthrothe Farbe, und hat auf dem ersten Anblick einige Aehnlichkeit mit Honigstein oder

dunklem Bernstein. Es findet sich nur derb, eingesprengt und in schmalen Trümern, seltener in undeutlich nierförmigen Parthien. Im Bruche ist es klein und meist flachmuschelig, bisweilen auch uneben, von kleinem Korn; die Bruchstücke sind unbestimmt eckig, wenig scharfkantig, unabgesondert, meist undurchsichtig und nur zuweilen ein wenig *durchscheinend*. Es besitzt Fettglanz und ist im Striche matt und etwas lichter von Farbe, spröde und leicht zerspringbar. Sein spec. Gewicht ist nach Hrn. *Breithaupt* 3,986 bis 4,180, und seine Härte steht zwischen der des Glimmers und Kalkspaths.

Dieses Mineral ist ehemals in kleinen Parthien auf der Grube George Wagsfort bei Johanngeorgenstadt vorgekommen, ausgezeichneter aber später auf Gottes Segen und St. Georgen Fdgr. und einmal auf Gnade Gottes — ebenfalls bei Johanngeorgenstadt.

Wird das Mineral mit Soda auf der Kohle reducirt, so entwickelt sich ein sehr schwacher Arsenikgeruch; die reducirte Masse auf Silberblech gebracht, zeigte keine Reaction anf Schwefel. Bei dem Reduciren wurde die Kohle nicht beschlagen. Nach dem Schlämmen der ganzen reducirten Masse zeigten sich graulich weisse Metallblättchen. Im Oxydationsfeuer erhielt man mit Soda eine orangefarbene Masse.

Mit Borax giebt das Mineral im Oxydationsfeuer, so lange es warm ist, ein braunrothes, kalt dunkelgelbes Glas, das bei gewisser Sättigung geflattert werden kann. Mit Zinn behandelt, wurde es 'grau und undurchsichtig. Im Reductionsfeuer, auf Kohle, wurde das Glas bouteillengrün, nach etwas längerem Behandeln mit Zinn, heller und mehr vitriolgrün.

Mit Phosphorsalz erhielt man ein in der Wärme gelbes, kalt schön gelbgrünes Glas. Im Reductionsfeuer war das Glas in der Wärme grün, (woraus sich die Abwesenheit des Eisens ergab) in der Kälte ebenfalls grün, doch etwas dunkler.

Wasser äussert keine Wirkung auf das Mineral. In Sal-

petersäure löst es sich mit gelber Farbe und Hinterlassung eines braunen Rückstandes, welcher bei längerer Digestion seine Farbe verliert.

Da *Berzelius**) in dem Uranit von *Autun* Zinnoxyd gefunden hat, so prüfte ich diesen Rückstand mittelst des Löthrohrs auf dieses Metall. Es zeigte sich jedoch keine Spur und der Rückstand bestand blos aus Kieselerde.

Schwefelwasserstoffgas bringt in der salpetersauren Auflösung des Minerals anfänglich keine Veränderung hervor. Später schlägt sich eine höchst geringe Menge Schwefelarsenik nieder. Aetzende Alkalien geben schöne gelbe Niederschläge, welche sich nicht ins Braune ziehen. Die überdem, mit Aetzammoniak gebildeten, Niederschlage stehende Flüssigkeit ist farbelos.

Schwefelsäure giebt mit der diluirten Auflösung anfänglich keinen Niederschlag, erst nach längerer Zeit bildet sich derselbe; dagegen wird er sogleich durch oxalsaures Natron erzeugt. Salpetersaures Silber bringt in der sauren Auflösung des Minerales keine Veränderung hervor; nach Zusatz einiger Tropfen Aetzammoniak entsteht jedoch ein schwacher gelber Ring, der bei einem grösseren Zusatze (wobei zugleich Uranoxyd präcipitirt wird) wieder verschwindet. Chlorbaryum fällt die saure Auflösung nicht; Kaliumeisencyanür zeigt blos Uran, aber kein Eisen an.

Um das Mineral auf Phosphorsäure zu untersuchen, wurde 1 Theil mit 2 Theilen Aetzkalis im Silbertiegel geschmolzen, die erhaltene Masse mit Wasser aufgeweicht und neutralisirt. Salpetersaures Silber bewirkte einen gelben, in Salpetersäure und Aetzammoniak leicht löslichen, Niederschlag, salpetersaures Blei ein, in letztgedachter Säure ebenfalls lösliches, Präcipitat. Der Rückstand vom Auslaugen wurde in Salpetersäure aufgelöst und weiter untersucht. Es ergab sich, dass er nur aus Uranoxyd, Kalkerde und Kieselerde bestand. Die alkalische Flüssigkeit vom Auslaugen wurde noch auf einen Gehalt an phosphorsaurer Thonerde geprüft, hiervon aber nichts aufgefunden.

---

*) Journal für Chemie und Physik, erst. R. B. 27. S. 74.

Durch Behandlung des Minerales mit Schwefelsäure wurde eine Spur von Flusssäure sehr bestimmt nachgewiesen.

Aus obigen Präliminaruntersuchungen geht hervor, dass das *hyacinthrothe Pechuran* von Johanngeorgenstadt besteht aus: Uranoxyd, Phosphorsäure, Kalk, Wasser, einer Spur von Flusssäure und Arsenik, wahrscheinlich in Form von Arseniksäure. Zugleich enthält es eine geringe Menge Kieselerde.

---

a) 1Gr.,000 des Minerales wurde wiederholt geglüht, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Derselbe betrug 0,Gr.1475 oder 14,75 p. C. Da das geglühte Mineral eine schön braunrothe Farbe hatte und nach *Arfwedson* die Gegenwart einer Basis, hier der Kalkerde, die Reduction des Uranoxydes zu Oxydul verhindert, so kann der Gewichtsverlust als Wasser angenommen werden.

b) Das geglühte Mineral wurde durch längeres Digeriren in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockniss verdampft und die Kieselerde durch Aufweichen u. s. w. geschieden. Nach dem Glühen betrug ihr Gewicht 0Gr.,0426 = 4,26 p. C.

c) Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile wurde eine neue Portion des Minerales von 1,Gr.000 angewandt. Diese wurde in Salpetersäure aufgelöst, wobei sich die Kieselerde in einem solchen Zustand ausschied, dass es zweifelhaft war, ob sie blos *mechanisch* eingemengt, oder *chemisch* gebunden sey. Die Auflösung wurde verraucht, die Kieselerde abgeschieden und zu der, durch Aufweichung mit Wasser erhaltenen, Flüssigkeit Alkohol, sodann Schwefelsäure gesetzt. Der entstandene schwefelsaure Kalk wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen und geglüht. Sein Gewicht betrug = 0Gr.,1441, welche 0Gr.,06 = 6,00 p. C. Kalkerde entsprechen. Er löste sich vollständig durch Kochen in diluirter Chlorwasserstoffsäure auf, woraus sich die völlige Abwesenheit von Baryt, welchen *Berzelius* in dem Uranit von *Autun* auffand, nochmals erwies.

d) Die Auflösung wurde zur Trockniss verdampft, der erhaltene Rückstand mit 2 Theilen Aetzkalis gemengt und geglüht. Ich erhielt eine gelbe Masse, die so lange mit Wasser ausgelaugt wurde, bis ein Tropfen, auf einem Uhrglase verraucht, keinen Rückstand liess. Die Flüssigkeit hatte eine dunkel smaragdgrüne Farbe. Mit Salpetersäure neutralisirt, änderte sich diese in ein schönes Roth um, und entfärbte sich hierauf, wobei sich eine geringe Menge eines braunen Pulvers ausschied, welches abfiltrirt und scharf getrocknet 0^{Gr}·,005 wog. In Borax löste es sich zu einer, in der Wärme violetten, kalt rosenrothen, Perle auf, welche im Reductionsfeuer auf Kohle, *farblos* wurde. Mit Soda auf Platinblech gab es eine grüne Masse die nach dem Erkalten türkisfarben war. Jene 0^{Gr}·,005 bestanden daher aus Manganoxyd.

e) Aus der neutralen Flüssigkeit beabsichtigte man, die Phosphorsäure durch Chlorcalcium und Ammoniak zu fällen. Aus Versehen wurde ein minder zweckmässiges Reagens, salpetersaures Silber, angewandt, da das phosphorsaure Silber sich bekanntlich mit grösster Leichtigkeit, sowohl in freier Salpetersäure, als in Aetzammoniak auflöst. Es entstand hierdurch sogleich ein gelber Niederschlag, welcher schnell abfiltrirt wurde. Man setzte zu der Flüssigkeit hierauf noch einige Tropfen Aetzammoniak, um dieselbe streng neutral zu machen. Es bildete sich noch ein leichter Niederschlag, welcher dem früher erhaltenen beigefügt wurde.

Das Gewicht des scharf getrockneten phosphorsauren Silbers betrug 0^{Gr}·,240, welches nach der neuesten Bestimmung Herrn *Stromeyer's* 0_{Gr}.,023 = 2,300 p. C. Phosphorsäure entspricht.

Der, nach dem Aufweichen der mit Kali geschmolzenen Masse mit Wasser zurückgebliebene, Rückstand wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und sodann durch Aetzammoniak das Uran gefällt. Der Niederschlag wurde, nach sorgfältigem Auswaschen mit einer diluirten Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, getrocknet und stark geglüht. Chlorwasserstoffsäure äusserte auf das geglühte Prä-

cipitat keine Einwirkung, wonach es frei von Oxyd war. Die so erhaltene Menge Uranoxyduls betrug = $0^{Gr.},709$, welche $0^{Gr.},72$ = 72,00 p. C. Uranoxyd entsprechen.

Das *hyacinthrothe Pechuran* von Johanngeorgenstadt ist demnach zusammengesetzt aus:

Uranoxyd . .	=	72,00
Phosphorsäure	=	2,30
Kalk	=	6,00
Wasser . . .	=	14,75
Kieselerde . .	=	4,26
Mangan . .	=	0,05
Flusssäure und Arseniks. Spur		
		99,36.

Diese Resultate entsprechen nicht den Vermuthungen, welche ich, vor der Untersuchung, über die chemische Zusammensetzung dieses Minerales, von seinen äusseren Charakteren ausgehend, hatte.

Der Wassergehalt des Minerals ist nemlich viel beträchtlicher, dagegen der der Phosphorsäure sehr gering. In Folge dessen prüfte ich das ausgeschiedene Uranoxyd sorgfältig auf Phosphorsäure, fand es jedoch frei davon.

Da sich in diesem Minerale Phosphorsäure findet, so ist es mir nicht unwahrscheinlich, dass auch manche Abänderungen des gewöhnlichen *schwarzen Pechurans* diese Säure enthalten.

Versucht man die Ergebnisse obiger Analyse zu berechnen, so findet man, dass die Phosphorsäure eben hinreicht, um mit dem Kalke $\frac{3}{2}$ phosphorsauren Kalk zu bilden, das Uranoxyd dagegen als Hydrat erscheint.

Hiernach dürfte die Formel

$$\dot{C}a^3 \, \overset{\because}{\underline{P}}{}^2 + 4 \, \dddot{\underline{U}} \, \dot{\underline{H}}{}^9$$

am annäherndsten die Zusammensetzung dieses Minerales bezeichnen, dessen Selbstständigkeit keinem Zweifel unterliegen möchte.

---

5. *Kollyrit von Weissenfels.*

Ausführliche Nachrichten über die Art des Vorkommens und das Geschichtliche dieses Minerales, das von dem verstorbenen *Karsten* seinen Namen erhalten hat, findet man in *Freiesleben's* Oryktographie von Sachsen Heft 5. S. 134, woselbst auch (S. 202) meine chemischen Versuche über dieses Mineral mitgetheilt sind. Ich bemerke hier nur, dass dieses Mineral eine schneeweisse Farbe und Sprödigkeit besitzt, stark an der Zunge hängt und im Wasser durchscheinend wird. Sein specifisches Gewicht beträgt 2,06 bis 2,11. Es giebt bei dem Erhitzen viel Wasser aus, und durch die Behandlung vor dem Löthrohr ist nur Kieselerde und Thonerde zu entdecken.

In Säuren löst es sich mit Hinterlassung gelatinöser Kieselerde. Die Auflösung enthält nur allein Thonerde, eben so wenig Kalk, Eisen, Talk und Schwefelsäure, als das von Herrn *Hausmann* (S. d. Handb. d. Mineralogie B. 2 S. 447) darin vermuthete Kali.

100 Theile des *Kollyrit's* wurden zerlegt in

Kieselerde	23,5
Thonerde	42,8
Wasser .	33,7
	99,8.

Der Kollyrit vom Stephanischachte zu Schemnitz besteht, nach der Analyse von *Klaproth*, (s. dessen Beiträge Bd. 1. S. 257) in 100 Theilen aus:

Kieselerde	14
Thonerde	45
Wasser .	42
	101

Der Kollyrit von Weissenfels weicht demnach von dem von Schemnitz in seiner quantitativen Mischung etwas ab, namentlich zeigt er einen grösseren Kieselgehalt.

Seine Zusammensetzung kann durch die Formel

$$\dddot{Al}^3\ \dddot{Si}^2 + 5\ \dot{H}$$

ausgedrückt werden.

Die Mischung des Kollyrits ist, wie schon *Klaproth* bemerkte, vornehmlich dadurch merkwürdig, dass, ausser

den sogenannten Edelsteinen, nur wenige andere Mineralkörper, aus Thonerde und Kieselerde bestehend, bekannt sind, in welchen das Verhältniss der Erstern, gegen das der Letztern, so bedeutend ist.

Nach der Beschreibung der äusseren Charaktere und der Mischung, welche Herr *Berthier* von dem, von *Omalius d'Halloy*, bei Lüttich aufgefundenen und nach diesem *Halloysit* benannten Mineral in den *Annales de Chymie* t. XXXII S. 332. mitgetheilt hat, dürfte dieses dem Kollyrit sehr ähnlich seyn.

---

6. *Alumocalcit vom Milchschachen bei Eybenstock.*

Mit dem Namen *Alumocalcit* hat Hr. Prof. *Breithaupt*, auf den Grund der nachstehenden Analyse, ein, dem Weltauge und dem Kollyrit in seinen äusseren Charakteren sehr ähnliches, und bisher für Opal gehaltenes, Mineral belegt, welches im Erzgebirge bei Eybenstock auf einem Eisensteingange vorkommt *). Es besitzt Glasglanz, der meistens sehr gering ist. Die Farbe ist milchweiss, ins Blaue fallend, durch gelinde Befeuchtung gelblichweiss und dabei trüber werdend. Durch längeres Liegen im Wasser erlangt es viel Durchscheinenheit und spielt blaue und gelbe Farben. Beim Abtrocknen kehrt es, nach einer gelblichweissen Trübung, in seinen frühern Zustand zurück. Der Strich ist milchweiss, der Bruch muschelig. Es findet sich nur derb auf Gesteinsklüften.

Der Alumocalcit ist leicht zerspringbar und die kleinen Stücken zerreiben sich zwischen den Fingern zu einem sanft anzufühlenden Pulver. Er hängt sehr stark an der Zunge und besitzt ein specifisches Gewicht von 2,174.

Erhitzt man das Mineral in einer, an einem Ende zugeschmolzenen, Glasröhre, so zerspringt es in kleine Stückchen und giebt Wasser aus, welches keine Reaction zeigt. Für sich in der Platinzange erhitzt, verliert es seine Durchscheinenheit und wird grau, welche Farbe jedoch bei

---

*) S. d. *Charakteristik des Mineralsystems.* Freiberg 1832. S. 97 und *Oryktographie von Sachsen* Hft. 5. S. 135 u. 205.

anhaltendem Glühen verschwindet. Es ist hierbei weder Färbung der Flamme noch Schmelzung wahrzunehmen.

Mit Borax schmilzt es zu einem farblosen klaren Glase, welches nach starker Sättigung geflattert werden kann.

In Phosphorsalz löst sich das Mineral, mit Zurücklassung eines durchscheinenden Klumpens von Kieselerde, leicht auf. Die Perle ist farblos. Wird es mit Kobaltsolution zusammengerieben, und die erhaltene Masse sodann geglüht, so zeigt sie eine schmutzig graulichblaue Farbe, welche Erscheinung jedoch, wie die weitere Untersuchung zeigte, mehr durch den grossen Gehalt an Kieselerde, als durch Thonerde, bewirkt wird.

Durch Schmelzen des Alumocalcits mit kohlensaurem Natron im Platinlöffel, Aufweichen der geschmolzenen Masse, Ansäuern mit Essigsäure und Versetzen mit essigsaurem Blei und Chlorbaryum, gab sich die völlige Abwesenheit von Mineralsäuren in demselben zu erkennen.

Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, zersetzt sich der Alumocalcit theilweise, nimmt an Volumen zu, bildet eine durchscheinende Gallerte, und es scheidet sich später Kieselerde in Gestalt eines zarten, mild anzufühlenden Pulvers ab. Die Auflösung zur Trockniss verraucht, mit Wasser aufgeweicht und mit Aetzammoniak versetzt, lieferte einen geringen weissen flockigen Niederschlag, der sich in Aetzkali vollständig auflöste und, mit Kobaltsolution erhitzt, schön blau wurde.

Die von dem leichten Niederschlage getrennte Flüssigkeit wurde, nach vorhergegangener Verdünnung, nicht sogleich durch Schwefelsäure, jedoch augenblicklich durch oxalsaures Natron stark getrübt. Das von diesem Präcipitat abfiltrirte Fluidum erlitt keine Veränderung durch Versetzen mit kohlensaurem Natron in der Wärme.

Die Bestandtheile des Alumocalcits sind Obigem zu Folge: Kieselerde, Thonerde, Kalkerde, Wasser und, wie die graue Färbung bei dem Erhitzen des Minerals andeuten dürfte, eine Spur Kohlenstoff oder bituminöse Substanz.

Die Aufschliessung des Minerales, bei der quantitativen Ermittelung seiner Bestandtheile, geschah, der möglichst vollständigen Zersetzung wegen, durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron.

100 Theile Alumocalcits wurden zerlegt in

86,60	Kieselerde
6,25	Kalkerde
2,23	Thonerde
4,00	Wasser
	Spur Kohlenstoff oder bituminöse Substanz.
99,08.	

Der Alumocalcit zeigt demnach, obigem Resultate zu Folge, ebenso wie in seinen äusseren Merkmalen, in seiner chemischen Zusammensetzung eine grosse Aehnlichkeit mit dem Opal, unterscheidet sich aber wesentlich durch seinen Gehalt an Kalkerde, welche Substanz von *Klaproth* in den Opalen nicht angetroffen wurde.

Es scheint, als wenn bei diesem Minerale der Endact seiner Bildung noch nicht geschlossen, und es noch in dem Processe seiner Entwickelung begriffen sey, ähnlich den so genannten Sintern und Guhren, aus deren unregelmässigen, zufälligen Mischung sich die einzelnen Bestandtheile, in gewissen Zeiträumen und unter günstigen Verhältnissen, nach den Gesetzen der Kräfte, ordnen, und dann als selbstständige, constante, naturhistorische Individuen hervortreten. So wie in der organischen, so in der anorganischen Welt finden Regenerationen statt, im Wechsel mit Zerstörungen. Die Elemente gruppiren sich unaufhörlich zu neuen Körpern und sind in einem steten Uebergang aus einem Zustand in den andern.

---

7. *Kieselsinter vom Geyser in Island.*

Bekanntlich hat *Klaproth* den Kieseltuff oder Kieselsinter vom Geyser untersucht und ihn aus reiner Kieselerde mit 1,5 p. C. Alaunerde und 0,5 p. C. Eisenoxyd zusammengesetzt gefunden.

In der Beschreibung der Analyse (s. d. Beiträge Bd. 2

S. 109) finden sich keine Versuche, aus denen die Abwesenheit von Alkalien und Wasser hervorginge.

Da die geringere Härte und Schwere dieses vulkanischen Products, als Quarz, ausser Kieselerde, noch andere Substanzen vermuthen liess, und ich im Besitze sehr reiner, dem Hyalith ähnlicher Stücke, desselben war, so unternahm ich eine Wiederholung der Analyse.

Hierzu veranlasste mich noch, dass *Buzengeiger*, in seiner Abhandlung über die Färbung der Löthrohrflamme durch gewisse Stoffe *), anführt, dass Kieselsinter vom Geyser in Island den blauen Dunst der Löthrohrflamme *grün* färbe, was also einen Borsäuregehalt anzudeuten schien.

Der zu den folgenden Versuchen angewandte Kieselsinter bildete weisse, durchscheinende, an manchen Stellen *völlig durchsichtige*, tropfsteinartige und traubige Massen von $\frac{1}{2}$ Zoll Grösse und besass, wie schon erwähnt, die grösste Aehnlichkeit mit Hyalith.

Die Härte dieses Kieselsinters stand zwischen Apatit und Orthoklasfeldspath, und das specifische Gewicht betrug 2,15.

Bei dem Erhitzen in einer Glasröhre verlor diess Product seine Durchscheinenheit, wurde emailartig und mürbe.

Eine Färbung der Flamme konnte ich, obschon die Versuche im Dunkeln, in grosser Anzahl, auf verschiedene Art angestellt wurden, nicht wahrnehmen. Eben so wurde auch keine Färbung der Flamme bemerkt, als fein gepulverter Kieselsinter mit Schwefelsäure benetzt, und sodann auf Platindraht in der Löthrohrflamme behandelt wurde; dessgleichen nach der Mengung mit saurem schwefelsauren Kali.

Da sonach von mir Resultate erhalten wurden, welche denen von *Buzengeiger* ganz entgegen sind, und kein Grund vorhanden ist, die Richtigkeit der letzteren in Zweifel zu ziehen, so scheint es, dass nicht alle Concretionen der Is-

*) In den *Naturwissenschaftlichen Abhandlungen* herausgegeben von einer Gesellschaft in Würtemberg, *Stuttgardt* 1828. II. Bd. 2. Heft S. 216.

ländischen Geyser die gedachte Färbung der Flamme zeigen.

Mit kohlensaurem Natron schmolz der Kieselsinter zu einer klaren durchsichtigen Perle, eben so mit Borax. Die Perle war in der Wärme gelblich, kalt farbenlos. In Phosphorsalz schien er sich nicht aufzulösen.

Bei Behandlung des Kieselsinters mit Soda, auf Platin- und Silberblech, zeigte sich keine Reaction auf Mangan und schwefelsaure Salze.

Durch Behandeln des zum feinsten Pulver geriebenen Kieselsinters mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure schien derselbe theilweis anzuschwellen, und die Säure hinterliess, nach dem Verrauchen und Aufweichen des Rückstandes, eine nicht unbeträchtliche Menge Kieselerde. In der Auflösung entstanden durch Aetzammoniak weisse Flocken, welche, gesammelt und vor dem Löthrohre mit Kobaltsolution behandelt, eine schöne blaue Farbe annahmen.

Nach der Ausscheidung der Thonerde durch Aetzammoniak bewirkte kohlensaures Natron in der Wärme, und wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium keine Veränderung der Flüssigkeit.

Ein Theil Kieselsinter wurde mit 3 Theilen entwässerten kohlensauren Natrons geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht und mit Salpetersäure neutralisirt. Die erhaltene Flüssigkeit enthielt nur eine Spur Chlorwasserstoffsäure und Eisenoxyd und weder Borsäure, noch andere Mineralsäuren.

Um über die An- oder Abwesenheit von Alkalien Aufschluss zu erhalten, wurde nach der Vorschrift von *Berzelius* 1 Theil zum feinsten Pulver zerriebenen Kieselsinters mit 5 Theilen Flussspath gemengt, das Gemenge in einen grossen Platintiegel gebracht, und so viel Schwefelsäure zugesetzt, bis es eine breiartige Consistenz zeigte. Den Platintiegel erwärmte ich hierauf und erhitzte ihn späterhin bis zum Glühen, um alle freie Schwefelsäure zu verjagen. Die trockene, weisse Masse im Tiegel wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, der schwefelsaure Kalk abfiltrirt und der noch aufgelöste Kalk durch oxalsaures Am-

moniak gefällt. Die von diesem Niederschlage getrennte Flüssigkeit verdampfte ich zur Trockniss, glühte den Rückstand in einem Platintiegel und prüfte das Zurückgebliebene auf Alkalien. Es zeigte sich jedoch hiervon keine *Spur*.

Nach einem Mittel von drei Glühversuchen betrug der Wassergehalt dieses Productes 4,10 p. C. Die übrigen Bestandtheile wurden auf die gewöhnliche Weise gefunden.

100 Theile des *Kieselsinters vom Geyser*, von den beschriebenen äusseren Charakteren, bestehen daher aus:

Kieselerde	94,01
Thonerde	1,70
Wasser .	4,10
Spur Chlor und Eisenoxyd	
	99,81.

Diese Resultate sind den von *Klaproth* enthaltenen sehr ähnlich, nur dass dieser *keines* Wassergehalts Erwähnung thut. Nach ihm erscheint der Kieselsinter als Quarz, während er, dem mitgetheilten Resultate zu Folge, ein *Kieselerdehydrat* ist.

Befremden dürfte die sehr einfache Zusammensetzung dieses Productes, während die Concretionen ähnlicher heisser Quellen an Bestandtheilen sehr reich sind, und die meisten der Quellen selbst, aus denen sie sich absetzten, enthalten.

Diese Erscheinung möchte sich jedoch vielleicht dadurch erklären, dass das Wasser des Geysers und anderer heissen Quellen Islands, nach den bis jetzt bekannt gewordenen Analysen, eine, gegen seinen Gehalt an kohlensaurem Natron, sehr grosse Menge Kieselerde zeigt, letztere daher wohl auch, wie schon *Bergmann* *) vermuthet, durch die hohe Temperatur des Wassers gleichzeitig mit in Auflösung erhalten wird. Bei der Verkühlung des Wassers möchte sich daher wohl ein Theil der, im Uebermass in ihm enthaltenen, Substanz, die, im Vergleiche zu den übrigen Bestandtheilen, am meisten Wasser zu ihrer Auflösung erfordert, die Kieselerde — zuerst ausscheiden und niederschlagen, und die Indifferenz derselben gegen die anderen salzigen Bestandtheilen der Wasser begründen, dass

*) *B. de productis Vulcaneis Act. Ups.* Vol. 3 Opusc. VIII. p. 184.

diese Substanz sich in reinem Zustande erhält, wozu wohl auch ihre continuirliche Ausscheidung an derselben Stelle beitragen mag, indem die neueren Niederschläge die älteren, unter ihnen liegenden, durch ihr Gewicht, wenn ich mich so ausdrücken darf, von der Mutterlauge befreien, diese gleichsam auspressen.

---

8. *Fettbol von Halsbrücke bei Freiberg.*

Von Herrn Bergrath *Freiesleben* *) ist ein Mineral aus hiesigem Revier beschrieben worden, welches man zuweilen für Bergseife gehalten hat, das jedoch gerade in den hauptsächlichsten Kennzeichen von dieser abweicht, den Bolarten sehr nahe steht, und wegen seiner grossen, sich beim Anfühlen zeigenden, Fettigkeit von ihm *Fettbol* genannt wurde.

Dieses Mineral zeigt eine braune Farbe von verschiedenen Nüancen und kommt gewöhnlich derb vor; es ist inwendig matt, im Bruch eben, der ins Flachmuschelige übergeht, undurchsichtig, sehr weich und leicht zerspringbar. Das Mineral besitzt einen schwachen Glanz, welcher durch Streichen mit einem harten Körper stärker wird. Es hängt nicht an der Zunge, färbt nicht ab und fühlt sich an den dichteren Stellen fettig an. Sein specifisches Gewicht ist nach Herrn *Breithaupt* 2,249.

Herr Bergrath *Freiesleben* übergab mir gefälligst ein charakteristisches Stück dieses Minerales, mit welchem ich folgende Untersuchung, deren Resultate bereits am letztgedachten Orte S. 207 mitgetheilt sind, angestellt habe.

Wird der Fettbol in einer Glasröhre erhitzt, so giebt er eine grosse Menge Wasser aus, welches weder sauer, noch alkalisch reagirt. Hierbei zerspringt er in viele kleine Stücke und nimmt eine dunkelbraune Farbe an; weder für sich, noch mit Schwefelsäure benetzt, theilt er der Löthrohrflamme eine Farbe mit.

---

*) Beiträge zur mineralogischen Kenntniss von Sachsen 1. Lief. S. 186 und Oryktographie von Sachsen Heft 5. S 136.

Auf Kohle vor dem Löthrohre zerspringt er und kann nicht geschmolzen werden. Vom Borax wird er nur in geringer Menge aufgelöst. Das Glas ist bei einem kleinen Zusatze warm dunkelroth, beim Erkalten bräunlich; bei einem grösseren Zusatze undurchsichtig und bräunlich schwarz. Mit kohlensaurem Natron auf Kohle erhitzt, schmilzt der Fettbol, und nach dem Aufreiben der geschmolzenen Masse mit Wasser bemerkt man kleine Metalltheilchen, welche dem Magnete folgen. Mit gedachtem Reagens auf Platinblech behandelt, zeigt sich ein höchst geringer Mangangehalt. Phosphorsalz löst den Fettbol, mit Hinterlassung eines Kieselskelettes, zu einer in der Wärme dunkelrothen, kalt farbelosen Perle.

Von Säuren wird der Fettbol leicht, unter Zurücklassung von Kieselerde, deren Aggregatzustand das Mittel zwischen sandartig und gelatinös hält, zerlegt. Nach einer Präliminaruntersuchung besteht derselbe aus Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Wasser und einer Spur Manganoxyd. Alkalien, so wie Phosphor-, Schwefel- und Borsäure wurden nicht aufgefunden.

100 Theile des Fettbols wurden zerlegt in

46,40	Kieselerde	mit	23,33	Sauerstoff
23,50	Eisenoxyd	„	7,20	„
3,01	Thonerde	„	1,40	„
24,50	Wasser	„	21,78	„
	Spur Manganoxyd			
97,41.				

Der Verlust bei der Analyse hat wahrscheinlich seinen Grund in einer zu niedrigen Bestimmung des Wassers.

Nach obigen Resultaten zeigt der Fettbol in seiner chemischen Mischung grosse Aehnlichkeit mit dem *Hisingerit* und *Thraulit* *) und seine Zusammensetzung möchte wohl am wahrscheinlichsten durch die Formel

$$\dddot{Fe}\,\dddot{Si}^3 + 9\,Aq \text{ oder } Fe\,S^3 + 3\,Aq$$

repräsentirt werden.

*) Man vergleiche *Berzelius's* Jahresbericht. Jahrg. IX. 1830. S. 198.

9. *Bol von Orawitza im Bannat.*

Dieses vollkommen gleichförmige und von jeder fremdartigen Beimengung freie Mineral, welches Herr Prof. *Breithaupt*, durch dessen Gefälligkeit ich es erhielt, *Ochran* nennt, besitzt nach ihm folgende äussere Charaktere:

Glas- bis Fettglanz in geringen Graden, durch Befühlen glänzender werdend, viel weniger im Striche.

Farbe gelb; Strich sehr blassgelb, derb, eingesprengt; Bruch muschelich; Härte 1½ bis 2 (zwischen Talk und Gyps), wenig spröde; stark an der Zunge hängend Specifisches Gewicht 2,483 nach dem Einsaugen von Wasser; fein und wenig fettig anzufühlen; im Wasser unter Knistern zerspringend, (wenn es vorher trocken war).

Vor dem Beginn der ersten quantitativen Untersuchung dieses Minerales, waren von mir nur einige Löthrohrversuche mit Flussmitteln angestellt worden, da ich diesen Bol nur aus den gewöhnlichen Bestandtheilen zusammengesetzt glaubte Der grosse Verlust bei der Analyse, welcher 3 p. C. betrug, machte es jedoch sehr wahrscheinlich, dass ein Bestandtheil mir entgangen seyn mochte, daher ich die Löthrohrversuche wiederholte und folgende interes sante Erscheinungen beobachtete.

Das Mineral färbt zwischen der Platinzange schwach erhitzt, die äussere Flamme augenblicklich schön *zeisiggrün* und zwar so intensiv, als Borsäure. Es verliert sodann an Volumen, bekommt Risse und färbt sich ungleichförmig stellenweise blau und röthlich gelb, ähnlich dem gebrannten Thon aus den Steinkohlen- und Braunkohlenlagern. Bei dem Erhitzen des Minerals in einer Glasröhre giebt dasselbe viel Wasser aus, welches keine Reaction zeigt.

In Borax löst es sich im Oxydationsfeuer leicht zu einem, in der Wärme *gelben*, kalt farbelosen, Glas auf. Wird dasselbe noch heiss vom Platindrahte geschlagen und auf Kohle mit Zinn im Reductionsfeuer behandelt, so wird es *vitriolgrün*.

In Phosphorsalz löst sich das Mineral unter Ausschei-

dung eines Skelettes von Kieselerde; das Glas ist, im Reductionsfeuer behandelt, warm gelb, kalt farblos.

Mit Kobaltsolution befeuchtet und sodann mässig erhitzt, nimmt das Mineral eine schöne *blaue* Farbe an.

Mengt man dasselbe mit kohlensaurem Natron und erhitzt das Gemeng auf einem Platinbleche, so bemerkt man nur eine höchst unbedeutende Reaction auf Mangan.

Nach der Digestion des gepulverten Minerales mit Wasser, zeigte letzteres keine Wirkung auf die Reactionspapiere und hinterliess, nach dem Verdunsten, nur einen kaum wahrnehmbaren Rückstand.

Als es jedoch mit absolutem Alkohol mehrere Stunden digerirt worden war, brannte letzterer mit einer ausgezeichnet schönen *grünen* Flamme an den Rändern, und hinterliess hierbei kleine krystallinische Schüppchen, welche einen sehr starken Glanz besassen.

Als das Mineral mit Schwefelsäure im Platintiegel bis zur Trockniss verdunstet, der Rückstand mit Alkohol digerirt und letzterer angezündet worden war, zeigte sich dieselbe grüne Färbung der Flamme.

In Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich das Mineral mit Zurücklassung von Kieselerde von demselben eigenthümlichen Zustande, dessen ich bereits oben mehrmals Erwähnung gethan habe.

Die Auflösung war blassgelb und enthielt von Basen nur Thonerde und ein wenig Eisenoxyd. Beide wurden sodann durch wasserstoffschwefeliches Schwefelammonium niedergeschlagen und die zurückgebliebene Flüssigkeit durch Erwärmung mit ein wenig Salpetersäure von Schwefelwasserstoff befreit.

Sie wurde hierauf langsam zur Trockniss verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt, um die Borsäure möglichst auszuziehen.

Nachdem dieser mit einem kleinen Heber abgehoben worden war, setzte ich zu der höchst geringen Menge des Rückstandes einen Tropfen Wasser und sodann eine Auflösung von Chlorbaryum und Chlorcalcium. Es zeigte sich jedoch nur durch ersteres Reagens eine leichte Trübung von

schwefelsaurem Baryt, woraus sich die Abwesenheit der Phosphorsäure mit ziemlicher Gewissheit ergab.

Es wurde sodann noch eine geringe Menge des Minerales mit kohlensaurem Natron gekocht und das erhaltene Fluidum, nachdem es neutralisirt war, durch salpetersaures Silber auf gedachte Säure untersucht, allein ohne Erfolg. Es entstand hierdurch gar kein Niederschlag, wiewohl wenigstens Silberoxyd hätte niederfallen sollen, da wir aus den Untersuchungen von *H. Rose* *) kennen gelernt haben, dass wenn eine, borsaures Natron haltende, Flüssigkeit vor der Fällung stark verdünnt wird, oder schon verdünnt ist, die Affinität des Salzes so gross ist, dass alle Säure in der Flüssigkeit bleibt und reines Silberoxyd niederfällt.

Jedenfalls ergiebt sich jedoch aus diesen Versuchen die Abwesenheit der Phosphorsäure, ferner, dass die Bestandtheile dieses Bols folgende sind: Wasser, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd mit einer Spur Manganoxyd und *Borsäure*.

Einen directen Versuch bei der qualitativen Analyse auf die Gegenwart von Alkalien anzustellen, erlaubte mir die geringe Menge des Minerales nicht, doch dürfte das Verhalten desselben vor dem Löthrohre, die Abwesenheit des Natrons, wenn auch nicht bestimmt verneinen, doch wenigstens höchst zweifelhaft machen.

Bekanntlich theilt das borsaure Natron der Löthrohrflamme eine gelblichrothe Färbung mit, und schon sehr kleine Mengen kohlensauren Natrons mit Borsäure gemengt, verursachen, dass die grüne Färbung der Flamme der erwähnten des Natrons Platz macht.

Würde also der Bol Natron enthalten haben, so würde die grüne Farbe der Flamme keinesweges so rein, vielmehr schmutzig gewesen, oder, wie es bei den Turmalinen der Fall ist, bei der ersten Erhitzung zuerst eine röthlichgelbe Färbung des blauen Dunstes, und erst später die durch Borsäure bewirkte, beobachtet worden seyn.

---

*) *Poggendorff's* Ann. XIX. 153.

Das Nichtvorhandenseyn von Kali zeigte sich, im Verlaufe der quantitativen Analyse dadurch, dass die, nach der Abscheidung der Kieselerde und Fällung der Thonerde und des Eisenoxydes mittelst Aetzammoniaks, zurückgebliebene Flüssigkeit, nach dem Eindampfen, Glühen des Rückstandes zur Verflüchtigung des Chlorammoniums, u. s. w. durch Platinchlorid und Weinsteinsäure nicht gefällt wurde.

Wie bereits bemerkt, hatte ich die quantitative Analyse dieses Bols bereits beendigt, als ich den Gehalt an Borsäure, durch den Verlust bei der Analyse hierauf geführt, auffand. Die sodann angestellten Versuche, um zu ermitteln, ob die grüne Färbung der Löthrohrflamme wirklich in einem Borsäuregehalte begründet sey, erschöpften meinen Vorrath von dem Minerale so, dass mir eine Wiederholung der Analyse unmöglich wurde.

Ich bin daher genöthigt, die Menge der Borsäure nur aus dem Verluste bei der Analyse zu bestimmen. Wenn schon eine derartige Bestimmung nur approximativ ist, und keinen Anspruch auf Genauigkeit machen kann, dürfte sie doch in dem vorliegenden Fall Entschuldigung verdienen, da es mir hier vorzugsweise von Wichtigkeit schien, die Gegenwart der freien Borsäure in dem Bole, mit Bestimmtheit nachzuweisen. Würde auch versucht worden seyn, die Borsäure quantitativ zu bestimmen, so würde das Resultat doch auch nicht auf völlige Richtigkeit Ansprüche haben machen können, da bekanntlich die älteren Methoden zur quantitativen Bestimmung dieser Säure sehr unsicher sind, und aus den Untersuchungen von *Tünnermann* *) über die Sättigungscapacität der Borsäure und von *H. Rose*, über das borsaure Silberoxyd, hervorgeht, dass auch die, nach dem Urtheile von *Berzelius* **) zweckmässig scheinende, von *Du Menil* angegebene, die Borsäure durch salpetersaures Silber niederzuschlagen, zu unrichtigen Resultaten führen kann.

---

*) s. *Kastner's* Archiv für Chemie und Meteorol. II. 1.

**) s. d. Jahresbericht von 1829. S. 130.

Nach *Du Menil* ist der Niederschlag $\dot{A}g^3\ \dddot{B}o^2$, also ein basisches Salz, nach *Rose* besteht das, aus einer Lösung des borsauren Natrons gefällte, Präcipitat aus $\dot{A}g^2\ \dddot{B}o$. Die Niederschläge können daher nicht nur eine verschiedene Zusammensetzung zeigen, wodurch die Bestimmung der Borsäure unsicher wird, sondern diese Unsicherheit wird noch dadurch erhöht, dass die Niederschläge während des Auswaschens verändert werden und man nicht weiss, wenn man mit dem Auswaschen endigen muss, während diess doch zur Abtrennung des in Ueberschuss angewandten Silbersalzes nothwendig ist.

In Betracht dieser Umstände erlaube ich mir auch, die Resultate meiner früheren quantitativen Untersuchung des besprochenen Minerales mitzutheilen.

Die Bestimmung des Wassers geschah durch Glühen des Minerales, die der übrigen Bestandtheile durch Digestion einer neuen Portion mit Chlorwasserstoffsäure, Eindampfen zur Trockniss und Wiederaufnahme mit Wasser. Nach der Trennung der Kieselerde, die auf ihre Reinheit untersucht wurde, schlug ich Eisenoxyd und Thonerde in der Wärme durch kohlensaures Ammoniak nieder und zerlegte den Niederschlag durch Aetzlauge. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde, wie erwähnt, auf Kali geprüft, enthielt aber weder dieses, noch andere Basen.

Aus 100 Theilen des Bols oder Ochran's von Orawitza wurden sonach erhalten:

Kieselerde . .	31,8
Thonerde . .	43,0
Eisenoxyd . .	1,2
Wasser . . .	21,0
Manganoxyd .	Spur
	97,0.
Verlust . . .	3,0

Diesen Verlust sehe ich, wenigstens zum grössten Theil, als *Borsäure* an.

Dass diese Säure in ungebundenem Zustand in diesem Bol *enthalten ist,* dürfte aus dem oben mitgetheilten Ver-

halten gegen Alkohol u. s. w. hervorgehen, demgemäss möchte dieser Bol als ein einfaches Thonerdesilicat mit Wasser, gemengt mit Borsäure, oder da die Thonerde sich in etwas grösserer Menge, als zu einem einfachen Silicate nöthig ist, vorfindet, als ein *einfaches Thonerdesilicat mit 1 Aeq. Wasser*, gemengt mit etwas Thonerde- und Eisenoxydhydrat und Borsäure, zu betrachten seyn.

Am Schlusse dieses kleinen Aufsatzes sey es mir vergönnt, einer Erscheinung zu erwähnen, die ich, bei der Analyse der mehrsten genannten neueren Producte des Mineralreiches, wahrzunehmen Gelegenheit hatte.

Der grössere Theil derselben ist schon durch Säuren zersetzbar; sie enthalten bedeutende Mengen Kieselerde und mit Ausnahme des Talksteinmarkes, sämmtlich Wasser. Die Kieselerde scheidet sich meistens bei der Behandlung mit Säuren aus, allein in einem solchen *eigenthümlichen* Aggregatzustande, dass ich meistens zweifelhaft war, ob sie blos *mechanisch* eingemengt, oder *chemisch* gebunden sey. Sie gelatinirte nicht, war aber anderseits auch nicht sandig. Nach dem Trocknen war sie nur wenig rauh auzufühlen; bei dem Streichen derselben an härtere Körper, z. B. an die Wände der Digerirgläser entstand nicht das Geräusch, welches gewöhnlich die, bei Auflösung von Mineralien zurückbleibende, eingemengte Kieselerde hervorbringt. Sie war nach der Ausscheidung aus obengedachten Fossilien und nach gelindem Trocknen von dem Aggregatzustande, welchen gelatinöse Kieselerde nach mässigem Erhitzen zeigt, stand demnach zwischen gelatinöser und höchst fein zertheilter sandartiger Kieselerde.

Bei der Analyse der, durch hohe Hitzgrade erzeugten, Kieselerdeverbindungen, z. B. Schlacken verschiedener Hüttenprocesse, welche ich vermöge meines Berufs öfters anstelle und unter meinen Augen anstellen lasse, habe ich diesen erwähnten eigenthümlichen Aggregatzustand der Kieselerde *nie* bemerkt. Bei den Untersuchungen dieser Verbindungen lässt es sich in der Regel leicht bestimmen,

ob die Kieselerde in denselben chemisch gebunden, oder ob sie, wie diess auch bei, dem Ansehen nach ganz homogenen, Schlacken zuweilen vorkommt, theilweise nur mechanisch gemengt ist.

Die Grundursachen dieser Erscheinung dürften sich ohne hypothetische Annahme nicht so leicht auffinden lassen, und ausser den Grenzen und dem Zwecke dieses Aufsatzes liegt es, sie aufzusuchen.

Nur die Bemerkung sey mir gestattet, dass der erwähnte eigenthümliche Aggregatzustand der Kieselerde in mehreren der abgehandelten Mineralien, deren neuere Bildung sehr wahrscheinlich macht, daher diese wohl mehr als junge, noch nicht das Maximum ihrer Ausbildung erreicht habende, Mineralproducte, statt als todte, betrachtet werden dürften.

In den theilweise zerstörten Mineralien zeigt sich die Kieselerde bestimmt in einem oder dem andern ihrer beiden bekannten Aggregatzustände; in dem untersuchten Mineralien meistens in einem *intermediären.*

Nehmen wir an, dass mehrere der abgehandelten Mineralkörper Producte der Zersetzung anderer sind, so können letztere nur solche gewesen seyn, welche die Kieselerde chemisch gebunden enthielten, denn sandartige Kieselerde möchte nur durch zusammengesetzte chemische Processe in den mehrerwähnten Zustand übergeführt werden können.

Diese Mineralien dürften daher grossentheils die Resultate der Zersetzung wirklicher Silicate seyn, aus denen die Kieselerde in sehr wenig verdichteter Gestalt ausgeschieden wurde, und nach und nach in den beschriebenen Zustand überging.

In Folge dessen möchte wohl die oben aufgestellte Ansicht über das Alter und die Natur der untersuchten Mineralien sich rechtfertigen lassen. Dass dergleichen Regenerationen in der Natur stattfinden, ist öfters, namentlich an Orten, wo Bergbau getrieben wird, zu beobachten, und die Bildung neuer Mineralien lässt sich von dem Austritt aus dem flüssigen, bis in den krystallinischen Zustand, z.B.

bei den verschiedenen Varietäten des prismatischen Kalkhaloids, als Kalksinter, Eisenblüthe verfolgen. In den Eisensteingruben in Steyermark und zu *Torozko* ohnweit *Offenbanya* in Siebenbürgen bemerkt man sogenannte Eisenblüthe, an welcher Gestalt und Theilbarkeit der einzelnen Individuen schon deutlich ausgesprochen ist.

Die theilweise neuere Bildung der Opale ist hinlänglich nachgewiesen worden.

Nach *Beudant* und *D'Aubuisson* finden sich die ungarischen Opale zuweilen in weichem Zustand und verhärten schnell an der Luft und bei Sehlitz in Sachsen *) hat man edlen Opal noch weich und gallertartig in Begleitung einer weichen feuchten Erde gefunden, die nach dem Trocknen zum Theil auch die Durchscheinenheit und die Farbe des Hydrophans annahm.

Aehnliche Beobachtungen sind bekanntlich in neuerer Zeit mehrfach, namentlich von *Brewster*, *Silliman* **), *Ripetti* ***) und *Guillemin* †), u. A. gemacht worden. (Vgl. Jahrb. XXX. 199.)

---

*) *Freiesleben* Oryktogr. v. Sachsen 3. Heft S. 31.

**) *Silliman's American. Journal of Science* VIII. 282. und *Berzelius* Jahresbericht auf 1825. S. 211.

***) *Annales de Chimie et de Physique* t. XXXVIII. S. 86.

†) *Annales des Mines* XIII. 321.

2. *Ueber die Grüneisenerde von Schneeberg*,

vom

Dr. Gustav Schüler,

Privatdocenten in Jena.

Bei der Untersuchung mehrerer sogenannter Grüneisensteine und Grüneisenerden von verschiedenen Fundorten *), hatte ich Gelegenheit, in der Grüneisenerde von Schneeberg, die ich der Güte des Herrn Bergrath Ritter *Freiesleben* zu Freiberg verdanke, bis jetzt im Mineralreiche noch unbekannt gewesene chemische Verbindungen wahrnehmen zu können. Das Mineral hat sich zur Zeit, jedoch nur selten, mit Quarz, Hornstein, gediegen Wismuth, Speiskobalt und Arsenikkies auf Gängen im Thonschiefer zu Schneeberg, hauptsächlich auf den Gruben Jung Kalbe, Frisch Glück, Wolfgang Maassen, Gesellschafter Zug und Adam Heber gefunden, sowie es auch in früheren Zeiten mit Quarz, gediegen Wismuth, Bleiglanz und Silbererzen im Glimmerschiefer auf Eleonore Stolln zu Johanngeorgenstadt, und mit Quarz und Eisenkies, gleichfalls im Glimmerschiefer, auf Siegfried Fundgrube, zum Felde der Grube Neue Hoffnung Gottes gehörig, zu Bräunsdorf bei Freiberg, vorgekommen ist.

Wie sich aus den Versuchen, die ich im Nachstehenden mitzutheilen mir erlaube, ergiebt, ist diess Mineral sowohl in mineralogischer, als chemischer Hinsicht von allen übrigen bis jetzt bekannten, namentlich aber von dem ba-

---

*) Man vergleiche desshalb meine Dissertation: „*de ferro ochraceo viridi et aliis quibusdam fossilibus hoc nomine comprehensis* etc.“ Jenae 1832. Bei dieser Gelegenheit will ich noch bemerken, dass die S. 13 meiner Dissert. angeführten Bestandtheile der Wismuthblende, nämlich Arsenik und Wismuth, nicht die der Wismuthblende, sondern des Arsenikglanzes sind. — Zu S. 20 habe ich noch hinzuzufügen, dass die Grüneisenerde von Rothe Hütte am Harze, von der ich vor Kurzem ein Exemplar erhielt, gleichfalls ganz ausgezeichneter Pinguit ist.

sisch phosphorsauren Eisenoxyd, oder dem eigentlichen Grüneisenstein aus dem Siegenschen, der von *Karsten* genau untersucht worden ist *), gänzlich verschieden. Aus diesem Grunde, und weil der Name Grüneisenerde schon ohnehin in Hinsicht der Bestandtheile unpassend ist, wollte ich wegen der zeisiggrünen oder grüngelben Farbe, in welcher das Mineral stets vorkommt, den Namen Hypochlorit, von ὑπόχλωρος grüngelb, für dasselbe hiermit in Vorschlag gebracht haben.

I. *Physikalische Eigenschaften.*

Das Mineral besitzt einen geringen Glasglanz, der sich bis ins Schimmernde und Matte verliert, und wird durch den Strich auch nicht glänzender.

Die Farbe ist hell- bis dunkelzeisiggrün, der Strich von derselben Farbe, nur etwas heller.

Es ist durchscheinend bis undurchsichtig.

Es zeigt ein krystallinisch blätteriges Gefüge, Krystalle habe ich aber zur Zeit noch nicht wahrnehmen können; meistentheils erscheint es derb, eingesprengt, angeflogen, erdig und bildet zuweilen kleine Gangtrümer.

Der Bruch ist eben bis flachmuschelig.

Das krystallinische und derbe ritzt Orthoklas weniger, als es von Quarz geritzt wird, mithin beträgt die Härte nach der *Mohs*ischen Härtescale 6¼ und nach der *Breithaupt*ischen 8¼. Die mehr erdigen Abänderungen haben eine geringere Härte und stehen zwischen der Härte des Glimmers und Sodalits, betragen demnach nach den *Mohs*ischen Härtegraden 2¼ bis 5, nach den *Breithaupt*ischen 3¼ bis 6.

Das Fossil ist spröde und leicht zerspringbar.

Es hängt nicht an der Zunge.

Sein specifisches Gewicht beträgt nach *Breithaupt* = 2,935, das des krystallinischen und derben fand ich = 3,045.

---

*) *Karsten's* Archiv für Bergbau und Hüttenkunde. 1827. Bd. XV S. 243.

II. *Chemische Eigenschaften.*

A) Vor dem Löthrohre für sich auf der Kohle behandelt, lässt sich das Mineral nicht zum Schmelzen bringen; die Kohle erhält hierbei, rings um die Probe herum, einen weissgelben Beschlag, welcher sich in der innern Flamme, ohne dieselbe zu färben, verflüchtigen lässt. In der äussern Flamme wird die Probe selbst anfangs braunroth, später schwarzbraun und ist weder vor noch nach dem Glühen dem Magnete folgsam.

In Borax löst sich das Mineral nicht ganz auf; hierbei erscheint das Boraxglas in der äussern Flamme, so lange es warm ist, von gelber Farbe, nach dem Erkalten wird es aber farblos. In der innern Flamme wird das Glas grünlichgrau und trübe. Zuweilen erhält das Boraxglas auch eine blaue Färbung, welche von Kobalt herrührt, das hin und wieder eingemengt im Minerale vorkommt.

Phosphorsalz löst das Mineral gleichfalls nicht vollständig auf, das Glas hiervon wird in der äussern Flamme gelbroth, nach dem Erkalten verschwindet die Farbe wieder. In der innern Flamme wird es olivengrün, erkaltet röthlich. Setzt man etwas Zinn zur Probe, so wird sie farblos, nach dem Erkalten aber undurchsichtig und erhält eine aschgraue Farbe.

Mit Soda schmilzt das Fossil zu einer schwarzen Schlacke, wobei sich grauweisse Metallkörnchen ausscheiden, die unter dem Hammer behandelt, Sprödigkeit zeigen. Mitunter lässt sich bei dem Zusammenschmelzen mit Soda ein Geruch nach Arsenik wahrnehmen, dieser rührt aber nur von beigemengtem Arsenik her, denn bei sorgfältig ausgesuchten Stückchen des Minerales liess sich weder vor dem Löthrohre, noch auf nassem Weg, Arsenik auffinden.

Im Kolben giebt es einen geringen weissen Sublimat, auch wird das Glas an den Seitenwänden um die Probe herum etwas weiss beschlagen, die Probe aber selbst wird braunroth.

B) In Säuren ist das Mineral unauflöslich, im feingeriebenen Zustande wird es jedoch von concentrirter Chlor-

wasserstoffsäure entfärbt, wenn man es längere Zeit in der Wärme damit digeriren lässt.

1) Wurde diese Säure mit Wasser verdünnt und filtrirt, so gab die filtrirte Flüssigkeit folgende Niederschläge:

a) mit Aetzkali: weissflockig . } später braun werdend
b) mit Aetzammoniak: desgleichen }
c) mit Schwefelwasserstoffwasser: braunschwarz
d) mit Schwefelwasserstoffammoniak: graubraun
e) mit Kaliumeisencyanür: blau.

2) Die mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzte Flüssigkeit wurde filtrirt, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und hierauf mit Kaliumeisencyanür versetzt; es wurde aber kein Niederschlag hierdurch hervorgebracht, woraus sich die gänzliche Abwesenheit des Kupfers, Kobalts und Nickels ergab.

3) Erhitzte man eine Partie feingeriebenes Fossil mit Schwefelsäure in einem Platintiegel mit darüber gelegter Glasplatte über der Spirituslampe, so wurde die Glasplatte nicht im mindesten angegriffen, eben so wenig bei einem zweiten auf gleiche Weise wiederholten Versuch; es ist mithin auch kein Fluorid darin enthalten.

4) Eine Auflösung der mit Soda zusammengeschmolzenen Löthrohrprobe in Wasser, gab filtrirt folgende Präcipitate:

a) mit essigsaurem Bleioxyde weiss, in Ammoniak auflöslich

b) mit Chlorbaryum weiss, in Salpetersäure auflöslich

c) mit salpetersaurem Silberoxyd gelblichweiss, in Ammoniak auflöslich, wodurch sich der Gehalt an Phosphorsäure zu erkennen gab.

5) Eine Partie feingeriebenes Mineral wurde mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Natrons ¼ Stunde lange geglüht. Die geschmolzene Masse hatte eine gelbe Farbe mit grünen Flecken, woraus sich die Anwesenheit von Mangan ersehen liess. Die Masse wurde mit Wasser aufgeweicht und filtrirt.

6) Die filtrirte Flüssigkeit, welche farblos war,

säuerte ich mit Salpetersäure schwach an und dampfte sie ab, wobei sich grauweisse Flocken abschieden. Die eingedampfte Masse hatte ein grauweisses Ansehen, sie wurde hierauf wieder mit Wasser aufgeweicht und filtrirt. Das hierbei auf dem Filter zurückgebliebene, jetzt weisse, Pulver ergab sich als Kieselerde. Durch einen Theil der filtrirten Flüssigkeit leitete ich Schwefelwasserstoffgas; es schieden sich schwarzbraune Flocken aus, welche, wie die weitere Untersuchung zeigte, aus Schwefelwismuth bestanden. Diese Erscheinung entspricht der Erfahrung, dass das Wismuthoxyd in einigen Fällen sich gegen die stärkeren Salzbasen negativ verhalte. Nach dem Abfiltriren des Schwefelwismuths leitete ich nochmals Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, um die Arsensäure, die vielleicht theilweise die Phosphorsäure ersetzte, abzuscheiden. Aber obgleich mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet worden, so war doch keine Fällung bemerkbar. Um das Schwefelwasserstoffgas zu verjagen, wurde abgedampft; die mit Wasser wieder aufgeweichte und filtrirte Masse zeigte sich alsdann Phosphorsäure haltend.

7) Der auf dem Filter bei Nr. 5 gebliebene Rückstand, welcher eine gelbliche Farbe hatte und sich später bräunte, wurde in einer Porcellanschale mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, worin er sich grösstentheils auflöste. Die Auflösung wurde nach dem Filtriren abgedampft und hierauf wieder mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser aufgeweicht, wobei die Kieselerde zurückblieb. Die Flüssigkeit zeigte sich aus Eisenoxyd, Thonerde und Wismuthoxyd nebst einer Spur von Mangan bestehend.

8) Eine andere Partie feingeriebenes Mineral digerirte ich mit Chlorwasserstoffsäure schleunig in der Wärme. Nach dem Filtriren versetzte ich die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalke (Kalkspath), wodurch nach *Fuchs* *) das Eisenoxyd und die Thonerde niedergeschlagen werden, das Eisenoxydul aber in Auflösung bleibt. Als der Kalk im

*) Dieses Jahrb. Jahrgang 1831. Bd. II. Heft 2. S. 184.

Ueberschuss zugesetzt worden und kein Aufbrausen mehr zu bemerken war, wurde schnell filtrirt und ausgesüsst. Die filtrirte Flüssigkeit gab:

a) mit Aetzammoniak einen grünen, später braun werdenden Niederschlag und

b) mit (rothem) Kaliumeisencyanid einen blauen Niederschlag, wodurch das Daseyn von Eisenoxydul deutlich zu ersehen war.

Um nun das Fossil auch auf Eisenoxyd zu prüfen, löste ich den auf dem Filter gebliebenen Rückstand, welcher meist aus unaufgelöstem Kalkspathe bestand, in Chlorwasserstoffsäure auf; es zeigten sich aber nur Spuren von Eisenoxyd in dieser Auflösung.

Zur quantitativen Scheidung des Eisenoxydes vom Oxydul eignet sich diese Methode nach *Fuchs* bei dem Vorhandenseyn von Arsensäure oder Phosphorsäure zwar nicht, allein, wie es die Versuche zeigten, doch sehr gut als Erkennungsmittel gedachter Basen.

Aus den Löthrohrversuchen, so wie aus den Versuchen Nr. 1, 6, 7 und 8 geht nun hervor, dass das Mineral aus Wismuthoxyd und Eisen, und zwar nach dem Versuche Nr. 8, aus Eisenoxydul besteht.

Die Versuche Nr. 4 und 6 zeigen den Gehalt an Phosphorsäure und die Versuche Nr. 6 und 7, den Gehalt an Kieselerde und Thonerde, so wie endlich die Versuche Nr. 5 und 7 Spuren von Mangan im Minerale nachweisen.

Hierbei muss ich noch bemerken, dass bei dem Versuche Nr. 3 auf Fluorwasserstoffsäure der Platintiegel gänzlich unbrauchbar geworden war, indem sich wahrscheinlich durch Abtreten des Sauerstoffs der Phosphorsäure an das Eisenoxydul, wodurch sich letzteres in Oxyd umänderte, Phosphorplatin gebildet hatte. Eben so wurde bei dem Versuche Nr. 5 durch das Schmelzen des Fossils mit kohlensaurem Natron in einem Platintiegel, wodurch sich gleichfalls Phosphorplatin gebildet hatte, derselbe so mürbe, dass er sich zwischen den Fingern zerbröckeln liess. Diese Be-

merkungen dürften sich den analogen, welche Herr Prof. *Bischof* *) mittheilt, anschliessen.

Quantitative Analyse.

a) Zur Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Minerales wurden zwei Gramme hiervon, welche zuvor möglichst fein zerrieben und getrocknet worden, in einer Digerirflasche mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und zwei Tage lang in der Wärme digerirt, hierauf die Säure in eine Porcellanschale abgegossen und frische Säure auf das Fossil gegeben. Dieses Verfahren wurde 6 bis 8 Mal wiederholt, wodurch das Steinpulver ziemlich entfärbt zu seyn schien. Die Säure, welche noch über dem zerriebenen Fossil stand, wurde hierauf mit Wasser verdünnt, das Ganze filtrirt und ausgesüsst.

b) Der auf dem Filter gebliebene Rückstand hatte eine weisse, die abfiltrirte Flüssigkeit eine gelbe Farbe. Letztere wurde zu der schon abgegossenen Säure gegeben und in der Porcellanschale zur Entfernung der überschüssigen Säure etwas verraucht, hierauf mit Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet, wodurch sogleich ein ziemlich bedeutender Niederschlag von Schwefelwismuth erfolgte.

c) Dieser Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und so lange ausgesüsst, bis das durchgegangene Aussüsswasser weder salpetersaures Silber, noch essigsaures Blei trübte. Gut ausgetrocknet betrug sein Gewicht $0^{Gr.},2823$.

Obschon bei der qualitativen Untersuchung ausser Zweifel gesetzt worden war, dass das Mineral keine Arsensäure enthalte, so schien es dennoch nicht ganz unzweckmässig, nochmals Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit zu leiten, was jedoch ohne Erfolg geschah.

d) Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs wurde die Flüssigkeit stark erhitzt und um das Eisen auf das Maximum der Oxydation zu bringen, mit Salpetersäure versetzt, bis Aetzammoniak einen braunen Niederschlag hervorbrachte (der sich aber wieder in der überschüssigen Säure auflöste),

*) Dieses Jahrb. Jahrgang 1832. Bd. IV. Heft 2. S. 123.

und hierauf zur Trockniss abgedampft. Die abgedampfte Masse war braungelb gefärbt, sie wurde mit Wasser aufgeweicht und, um das Eisen und die Thonerde zu fällen, mit Schwefelwasserstoffammoniak versetzt. Nachdem kein Niederschlag mehr erfolgte, wurde er auf einem Filter gesammelt; er hatte eine dunkelgrüne Farbe, die durchfiltrirte Flüssigkeit eine braungelbe. Sie wurde erwärmt, wobei sich noch etwas ausschied, und nochmals filtrirt.

e) Das auf dem Filter Gesammelte wurde hierauf so lange ausgesüsst, bis schwefelsaures Kupferoxyd vom Aussüsswasser keine Trübung mehr erlitt, und dann in einer Porcellanschale mit etwas Königswasser übergossen. Nachdem das Schwefeleisen und die Thonerde wieder aufgelöst worden waren, wurde das Filter ausgewaschen, die Auflösung, um den ausgeschiedenen Schwefel zu trennen, filtrirt und zur Verringerung ihres Volums eingedampft, sodann mit Aetzkali versetzt und in der Wärme digerirt, wodurch sich das Eisenoxyd in braunen Flocken abschied, die Thonerde aber in Auflösung blieb. Nach dem Filtriren, Aussüssen und Trocknen wurde das Eisenoxydhydrat, welches auch das Mangan enthalten musste, geglüht; es wog dann $0^{Gr.},1278$.

Die Thonerde wurde aus der Auflösung, welche durch Chlorwasserstoffsäure neutralisirt worden war, durch kohlensaures Ammoniak in der Wärme präcipitirt. Gesammelt, getrocknet und stark geglüht, betrug ihr Gewicht $0^{Gr.},0158$.

f) Die bei *d* erhaltene Flüssigkeit, welche die Phosphorsäure enthielt, dampfte ich zur Entfernung des Schwefelwasserstoffammoniaks fast zur Trockniss ab, verdünnte sie hierauf mit Wasser und trennte den ausgeschiedenen Schwefel durch Filtriren. Diese Flüssigkeit, welche ganz farblos war, musste nun, wenn Kalk im Minerale befindlich gewesen wäre, denselben noch enthalten. Beim Zusatze von oxalsaurem Kali zu einem kleinen Theile dieser Flüssigkeit erfolgte aber kein Niederschlag. Ich setzte desshalb sofort Salpetersäure hinzu und trennte durch salpetersauren Baryt die wenige Schwefelsäure, die sich durch das Verdampfen des Schwefelwasserstoffammoniaks erzeugt hatte, und fuhr

mit dem Zusatze des Baryts so lange behutsam fort, bis keine Trübung mehr wahrzunehmen und auch durch verdünnte Schwefelsäure keine Trübung hervorgebracht wurde, so dass mithin weder Schwefelsäure noch Baryt sich mehr in der Auflösung befand.

Nach dem Filtriren dampfte ich die Auflösung, um die überschüssige Säure zu entfernen, etwas ab, setzte dann Wasser hinzu und neutralisirte die noch im Ueberschuss vorhandene Salpetersäure mit einigen Tropfen Aetzammoniak, wodurch sich im Wasser unauflösliches phosphorsaures Bleioxyd ausschied*). Nach dem Filtriren, Trocknen und schwachem Glühen erhielt ich sein Gewicht = 0,Gr.7940.

g) Das Steinpulver, welches durch Chlorwasserstoffsäure extrahirt und bei *b* auf dem Filter gesammelt worden war, schmolz ich nun mit ungefähr dem vierfachen Gewichte kohlensauren Natrons in einem Platintiegel. Die geschmolzene Masse hatte eine weisse Farbe, ich löste sie in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf und dampfte sie in einer Porcellanschale zur Trockniss ab. Hierauf weichte ich sie wieder mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser auf, wobei die Kieselerde zurückblieb, und filtrirte sie sodann. Die auf dem Filter zurückgebliebene Kieselerde wog geglüht = 1Gr.,0048.

h) Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Chlorbaryum, essigsaurem Blei und schwefelsaurem Kupfer keinen Niederschlag mehr, woraus man schliessen konnte, Phosphorsäure sey nicht mehr darin enthalten. Als ich Schwefelwasserstoffgas durchleitete, schieden sich wieder schwarzbraune Flocken aus, die sich als Schwefelwismuth zu erkennen gaben. Auf dem Filter gesammelt und scharf getrocknet, betrug das Gewicht dieses Schwefelwismuths = 0Gr.,0120.

i) Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde erhitzt, um das Schwefelwasserstoffgas zu verjagen, alsdann mit Salpetersäure versetzt, um das Eisen wieder auf das Maximum der Oxydation zu bringen, der ausgeschiedene Schwefel ab-

*) Wo kommt das Bleioxyd her? Noch andere Ausstellungen sind bei dieser Analyse zu machen. *D. H.*

filtrirt und die Flüssigkeit mit Aetzkali versetzt und digerirt. Das Eisenoxyd, welches sich hierbei ausgeschieden, wog getrocknet und geglüht = 0Gr.,1070. Die Thonerde, welche in der Auflösung noch enthalten war, wurde wie oben, nachdem die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure neutralisirt worden, durch kohlensaures Ammonium gefällt. Getrocknet und geglüht betrug ihr Gewicht = 0Gr.,2772.

k) Das bei *e* erhaltene Eisenoxyd wurde auf Mangan untersucht, indem es nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und unter Zugiessen von etwas Alkohol erhitzt wurde. Zugesetzter kohlensaurer Kalk (Kalkspath) schlug das Eisenoxyd nieder, das Manganoxydul blieb in Auflösung und wurde nach dem Filtriren durch kohlensaures Natron präcipitirt. Der Niederschlag war höchst gering und wurde mit kohlensaurem Natron zusammengerieben, befeuchtet und die erhaltene Masse auf Platinblech vor dem Löthrohr in der äussern Flamme behandelt. Es zeigte sich in der Wärme eine grüne, nach dem Erkalten eine blaulichgrüne Färbung, welche die Anwesenheit einer geringen Menge von Mangan wiederholt bestätigt.

Rechnet man nun die gefundenen Mengen des Schwefelwismuths und Eisenoxydes zusammen, so erhält man

nach *c* und *h*	0Gr.,2943	Schwefelwismuth,
nach *e* und *i*	0 ,2348	Eisenoxyd und
nach *f*	0 ,7940	phosphorsaures Bleioxyd.

Hieraus das Wismuthoxyd, Eisenoxydul und die Phosphorsäure berechnet, ergiebt sich

für 0,2943 Schwefelwismuth,	0,2616	Wismuthoxyd
für 0,2348 Eisenoxyd . .	0,2108	Eisenoxydul
für 0,7940 phosphorsaures Blei	0,1924	Phosphorsäure.

Nach *g* findet man das Gewicht der Kieselerde = 1,0048, und nach *e* und *i* das der Thonerde = 0,2930.

Es sind demnach in zwei Grammen des Minerals enthalten:

Kieselerde . .	1Gr.,0048
Thonerde . .	0 ,2930
Wismuthoxyd .	0 ,2616
Eisenoxydul .	0 ,2108
Phosphorsäure	0 ,1924
Mangan	eine Spur
	1Gr.,9626.

oder auf Procente gebracht

Kieselerde .	50,24
Thonerde . .	14,65
Wismuthoxyd	13,08
Eisenoxydul .	10,54
Phosphorsäure	9,62
Mangan	Spur
	98,13.

Schliesslich sage ich noch dem Herrn Oberhüttenamts-Assessor *Kersten* in Freiberg, für die gefällige Beihülfe, die er mir bei meinen Untersuchungen leistete, so wie für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir sein Laboratorium zum Arbeiten überliess, hiermit öffentlich meinen Dank.

---

3. *Ueber die Verbindungen des Eisens mit Kohle*,

von

C. J. B. Karsten.

Unter allen Verbindungen des Eisens mit anderen Körpern, ist die mit der Kohle die wichtigste für den Metallurgen. Man kann sagen, dass die ganze Metallurgie des Eisens in der Kenntniss besteht, entweder das Eisen auf eine zweckmässige Weise mit dem Kohlenmetall zu verbinden, oder die bestehende Verbindung beider Metalle wieder aufzuheben. Es scheint, dass ausser dem Eisen nur das Mangan und das Kupfer die Eigenschaft besitzt, sich mit geringen Quantitäten Kohle zu vereinigen.

Die Legirung des Eisens mit Kohle muss, wie sich leicht erwarten lässt, andere Eigenschaften besitzen, als das reine Eisen. Es giebt aber andere einfache Körper, z. B. Schwefel, Arsenik, Antimon, welche die physikalischen Eigenschaften des Eisens ungleich auffallender verändern, als die Kohle, wenn sie dem Eisen in eben so grossen Quantitäten beigemischt sind.

Abgesehen von den Verbindungen des Eisens mit grossen Quantitäten Kohle, welche der Chemiker künstlich her-

vorbringt, die aber für den Metallurgen gar kein unmittelbares Interesse besitzen, so giebt es ein Maximum des Kohlengehaltes des Eisens, welches bei den metallurgischen Processen niemals überschritten, selten vollständig erreicht wird. Von diesem Maximo bis zu dem ganz kohlenfreien Eisen wird jedes Verhältniss der Kohle zum Eisen angetroffen. Man pflegt aber zwei Hauptabtheilungen des Kohleneisens anzunehmen, von denen die eine diejenigen Verbindungen des Eisens mit Kohle in sich begreift, welche unter gewissen Umständen noch eine hinreichende Dehnbarkeit besitzen, um unter den Hämmern und Walzen ausgestreckt werden zu können; die andere hingegen diejenigen Verbindungen, welchen diese Dehnbarkeit nicht mehr zukommt. Man nennt die erste Reihe der Verbindungen: Stahl, die zweite Reihe: Roheisen oder Gusseisen. Diese Eintheilung hat aber nur einen rein technischen Grund, indem sie sich wissenschaftlich gar nicht durchführen lässt. Von dem weichsten Stabeisen bis zu dem härtesten Stahle finden so unmerkbare Uebergänge statt, dass eine Gränze zwischen Stabeisen und Stahl nicht zu finden ist. Eben so ist zwischen dem Stahl und dem Roheisen kein plötzlicher Uebergang anzutreffen, sondern das physikalische Verhalten des Kohleneisens, in verschiedenen Temperaturen, leitet ganz allein das oft sehr unsichere Urtheil. Im Allgemeinen kann man nur sagen, dass der Stahl weniger Kohle enthält als das Roheisen.

Von mehreren Körpern ist es schon jetzt wahrscheinlich geworden, dass sie Verbindungen mit einander bilden, welche ein sehr verschiedenartiges Verhalten zeigen, je nachdem sie aus dem Zustande der Flüssigkeit, oder auch nur nach stattgefundenem anhaltenden Glühen in angemessenen Graden der Hitze, plötzlich oder langsam zum Erstarren gebracht oder abgekühlt werden (*Karsten*, Archiv für Mineral., Geogn., Bergb. und Hüttenkunde II. 179). Bei der Verbindung des Eisens mit Kohle ist ein solches merkwürdiges Verhalten mit einer so grossen Bestimmtheit nachgewiesen worden, dass es nicht mehr bezweifelt werden kann. Die Verbindungen dieser beiden Metalle be-

sitzen nemlich die merkwürdige Eigenschaft, dass sie, bei einem plötzlichen Erstarren oder Erkalten, nach vorhergegangenem Schmelzen oder Glühen, weisse, harte und spröde Gemische bilden; wogegen ein langsames Erstarren oder Erkalten, graue, weiche und geschmeidige Verbindungen entstehen lässt. Diess Verhalten giebt ein gutes technisches Unterscheidungskennzeichen des Stahls vom Eisen ab. Man kann nämlich alles Eisen, welches so viel Kohle enthält, dass es nach dem plötzlichen Erkalten härter wird, ohne bedeutend an Festigkeit zu verlieren, Stahl nennen, obgleich es freilich auch Eisen mit einem geringen Kohlengehalte giebt, welches durch plötzliches Abkühlen eine grössere Härte erlangt, ohne dass der Techniker es desshalb schon zu den weicheren Stahlarten rechnen würde. Die mit Festigkeit, also mit Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit verbundene Härte, ist eine sehr schätzenswerthe Eigenschaft des Eisens, weil es durch eine grössere Härte der Abnutzung stärker wiedersteht, wesshalb man auch dem harten (stahlartigen) Eisen vor dem weichen den Vorzug giebt. Bei einem mehr zunehmenden Verhältniss der Kohle zum Eisen vermehrt sich zwar die Härte, allein es vermindert sich die Festigkeit der Legirung, wenigstens nach einer stattgefundenen schnellen Abkühlung, wesshalb man sich auch der Legirung des Eisens mit Kohle nur dann bedient, wenn es darauf ankommt, von der Härte nicht weniger, als von der Festigkeit des Metalls Gebrauch zu machen. Der langsam erkaltete Stahl wird in den mehrsten Fällen das reine Eisen vollkommen ersetzen können; aber niemals wird das Eisen ohne Kohle, oder mit einem geringen Kohlegehalt, die Eigenschaft des plötzlich erkalteten Stahls erhalten.

Es ist bekannt, dass mehrere Körper dem Eisen eine grössere Härte ertheilen, ohne dass ihre Wirkung auf das Eisen desshalb mit der des Kohlenmetalles verglichen werden könnte; das Eisen erlangt durch die Verbindung mit Kohle nur unter gewissen Umständen eine grössere Härte, zeigt sich aber unter anderen Umständen fast eben so weich, als das Eisen, welches keine Kohle enthält. Diess Ver-

halten findet bei den Verbindungen des Eisens mit anderen Körpern, die demselben eine grössere Härte mittheilen, nicht statt, indem der Grad der Härte sich nicht, oder doch nur höchst unbedeutend ändert, wenn das geschmolzene oder geglühete Metall plötzlich oder langsam abgekühlt, oder zum Erstarren gebracht wird. Mit Recht nennt man daher auch das plötzliche Abkühlen des glühenden Kohleneisens: das *Härten*, und unterscheidet den gehärteten und den noch nicht gehärteten Stahl; ein Unterschied der ganz überflüssig seyn würde, wenn das Kohleneisen durch plötzliches Erkalten nicht ganz andere Eigenschaften erhielte, als durch langsames Abkühlen. Zwischen Stahl und hartem Eisen, welches seine Härte durch Verbindungen mit anderen Körpern erhalten hat, ist daher ein höchst wesentlicher Unterschied, und man ist nicht befugt, das harte Eisen, dessen Härte nicht von einer Legirung mit Kohle herrührt, Stahl zu nennen. Eben so verhält es sich mit dem Roheisen. Schwefel, Arsenik, Antimon, und in grösseren Verhältnissen auch Phosphor, zerstören die Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Eisens, und befördern seine Schmelzbarkeit. Desshalb sind diese Legirungen aber nicht Roheisen, und würden selbst dann nicht auf diese Benennung Anspruch machen können, wenn sie das mit dem Roheisen übereinstimmende Verhalten zeigen sollten, bald weisse, harte und spröde, bald graue, weiche und zähe Gemische zu bilden, je nachdem sie, nach erfolgter Schmelzung, schnell oder langsam erstarren. Diess Verhalten ist der Verbindung des Eisens mit Kohle ganz eigenthümlich, und bis jetzt noch nicht bei anderen Legirungen angetroffen worden. Die genaue Kenntniss des Zustandes der Verbindung der Kohle mit dem Eisen im Stahl und im Roheisen ist für den praktischen Metallurgen von der grössten Wichtigkeit. Zu dieser Kenntniss lässt sich aber nur durch eine genaue Bekanntschaft mit den Eigenschaften der verschiedenen Arten des Kohleneisens in ihren verschiedenen Zuständen, und mit ihrem Verhalten in den höheren Temperaturen und zu anderen Körpern, gelangen. Es ist daher nöthig, die Eigenschaften und das Verhalten des Stahls und

des Roheisens sorgfältig zu erforschen, indem die mangelhafte Kenntniss von diesem Verhalten die Metallurgen und die Chemiker in ihrem Urtheil über die Natur der Verbindungen des Eisens und der Kohle, im Stahl und im Roheisen, mehr als einmal irre geleitet hat.

Stahl.

Mit grösserm Recht als man weiches und hartes Stabeisen unterscheidet, wird man einen Unterschied zwischen härterem und weicherem Stahle machen müssen. Die weicheren Stahlarten nähern sich dem harten Stabeisen, und die härtesten Stahlarten zeigen die grösste Uebereinstimmung mit dem grauen oder mit dem weissen Roheisen, je nachdem sich der Stahl im ungehärteten oder gehärteten Zustande befindet. Der ungehärtete Stahl hat auf der Bruchfläche stets eine weissgraue Farbe, ein körnig-zackiges Gefüge, und einen vollkommen metallischen, jedoch matten Glanz. Er wird durch das Härten jederzeit glänzender und lichter gefärbt, und das Gefüge zugleich im höchsten Grade feinkörnig, so dass die Bruchfläche dem unbewaffneten Auge ganz glatt und muschelig erscheint. Korn und Farbe des Stahls müssen möglichst gleichartig seyn. Ein Stahl von sonst bekannter Güte, der nach dem Härten ein grobes und körniges Gefüge zeigt, ist in einer zu grossen Hitze gehärtet, und hat dadurch seine Härte und Festigkeit grossentheils verloren. Das feinkörnige Gefüge des ungehärteten Stahls, welches durch das Schmieden und Walzen nicht in eine sehnige Textur übergehen muss, ist die Ursache, wesshalb der Stahl dichter, und zu polirten Arbeiten anwendbarer wird, als das Stabeisen.

Das specifische Gewicht des Stahls wechselt zwischen 7,4 und 7,8; im Allgemeinen wird man es zu 7,7 annehmen können. Das specifische Gewicht des gehärteten Stahls ist in der Regel grösser als das des ungehärteten; allein es giebt davon auch Ausnahmen.

Ungehärteter Stahl besitzt keine bedeutend grössere Härte als die härteren Stabeisenarten; aber der härteste Stahl wird nach dem Härten von der besten Feile nicht mehr an-

gegriffen. Die Härte, welche der Stahl durch das Härten erlangt hat, geht durch das Glühen und durch langsames Erkalten wieder verloren. Der Grad der Härte, den der Stahl annimmt, ist theils von seiner Beschaffenheit, (von dem Kohlegehalt), theils von den Temperaturen und von den Temperaturunterschieden abhängig, bei welchen das Härten vorgenommen ward. Die merkwürdige Erscheinung, dass weiches Stabeisen gehärteten Stahl durch schnelle Umdrehung zu zerschneiden vermag, rührt daher, dass sich der Stahl stärker erhitzt, als das Eisen, wenn die Eisenscheibe bei ihrer Umdrehung gegen den Stahl wirkt.

Die absolute Festigkeit des nicht gehärteten Stahles scheint bedeutend grösser zu seyn, als die des Stabeisens und zwar etwa in dem Verhältniss von 13 zu 10. Durch das Härten verliert der Stahl an Festigkeit. Mit dieser, durch Versuche erwiesenen, grossen absoluten Festigkeit des Stahls ist die Erfahrung schwer in Uebereinstimmung zu bringen, dass sich der gehärtete Stahl sehr leicht zerschlagen lässt. Man schreibt diese Erscheinung der Sprödigkeit des Stahls zu; indess muss es künftigen Forschungen überlassen bleiben, die wahre Ursache dieses jetzt noch unerklärlichen Verhaltens aufzufinden.

Der Stahl dehnt sich, nach den Versuchen von *Dalton* und *Davy*, wenigstens in den Temperaturen vom Gefrier- bis zum Siedepuncte des Wassers, nicht so stark aus, wie das Stabeisen, indem die Ausdehnung für die Länge des Stahlstabes = 1, nur 0,00112 beträgt. Die Anlauffarben erhält der Stahl früher als das Stabeisen, und zwar um so früher, je härter er ist, oder je mehr Kohle er enthält. Der Stahl hat oft schon die dritte Stufenfarbe erreicht, wenn das Stabeisen, in gleicher Hitze, erst zur zweiten gelangt ist. Man kann daher die härteren und weicheren Stellen in einem Eisen- oder Stahlstabe sehr deutlich durch das Anlaufen erkennen, indem die härteren Stellen schon blau erscheinen wenn die weichen röthlich gelb sind u. s. f.

Wenn man den Stahl bis zum Rothglühen erhitzt, und dann langsam erkalten lässt, so ist der ungehärtete Stahl etwas *weicher* geworden, der gehärtete hat aber seine Härte

verloren, und befindet sich wieder im Zustande des ungehärteten Stahls. Die Weissglühhitze bekommt der Stahl früher als das Stabeisen, auch gelangt er ungleich früher als dieses in den flüssigen Zustand. Je grösser die Härte ist, die der Stahl annimmt, desto geringer ist die Temperatur, die er zum Schmelzen erfordert. Stabeisen, welches der Wirkung der glühenden Kohlen in anhaltender Weissglühhitze, ohne Luftzutritt, ausgesetzt wird, verwandelt sich in Stahl, und endlich in Roheisen.

Je früher der Stahl zur Schweisshitze gelangt, desto geringer ist seine Schweissbarkeit. Es giebt Stahl der sich gar nicht schweissen lässt, weil er sich in dem Augenblicke der Schweisshitze schon in einem zu sehr erweichten Zustande befindet. Bei dem Zutritt der Luft setzt der Stahl nicht so leicht Glühspan an, erleidet aber durch anhaltende trockne Glühhitze, dieselben Veränderungen als das Stabeisen. Ehe diese Veränderungen eintreten, ändert sich der Stahl zuerst in Stabeisen um, dergestalt, dass der mittlere Theil des Stabes noch Stahl ist, während die äusseren Schichten schon Stabeisen sind, welches mit einer Rinde von Glühspan umgeben ist. Einiger Stahl wird durch oft wiederholtes Ausschweissen in trockner Hitze früher zu Stabeisen, als anderer. Der durch viele trockene Schweisshitzen zn Stabeisen umgeänderte, und endlich mürbe gewordene Stahl, erhält seine stahlartigen Eigenschaften durch saftige Schweisshitzen nicht wieder, sondern giebt dann, wenn er selbst von guter Natur war, ein gutes, festes Stabeisen. Wird der Stahl unter einer guten Decke von Schweisssand oder überhaupt auf solche Weise geglüht, dass die Luft keinen Zutritt hat, so bleibt er in seinen Eigenschaften unverändert. Die Umwandlung des durch Härten weiss und spröde gewordenen Stahls in ein Metall, welches die Eigenschaften des besten und geschmeidigsten Stabeisens besitzt, so wie umgekehrt des letztern in einen harten, weissen, klingenden und spröden Körper, lässt sich durch langsames und durch plötzliches Erkalten, nach dem Glühen, so oft vornehmen als man will. Wird der Luftzutritt zu dem in starker Glühhitze befindlichen Stahl,

nicht durch eine Schlackendecke, sondern durch Kohle abgehalten, und bleibt der Stahl mit der Kohle einer lange anhaltenden starken Glühhitze ausgesetzt: so wird er mürbe und verliert zuletzt, mit Beibehaltung seiner körnigen Textur, so viel von seiner Festigkeit, dass ihm Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit abgehen, und ein roheisenartiger Zustand eintritt. Wird die Hitze bis zum wirklich erfolgten Schmelzen des Stahls fortgesetzt: so verwandelt er sich auch wirklich in Roheisen.

Soll der Stahl also ohne Verlust seiner Eigenschaften geschmolzen werden, so ist nicht allein die Abhaltung des Luftzutritts, sondern auch die Entfernung der Kohle, oder überhaupt alle kohligen Substanzen, nothwendig. Wird die Schmelzung in Graphittiegeln vorgenommen, so muss eine schnelle Hitze gegeben, und eine Decke von Kohlenstaub vermieden werden. Manchen Stahlarten giebt man indess, bei der Bereitung des Gussstahls, absichtlich einen Zusatz von 1 bis 2 Procent Kohle, wenn es darauf ankommt sehr harten Stahl darzustellen. Der geschmolzene Stahl bietet, je nachdem er plötzlich oder langsam zum Erstarren gebracht wird, dieselben Erscheinungen dar, wie der nur bis zum Glühen erhitzte Stahl. Wird die flüssige Masse in dicken Formen ausgegossen, so dass sie langsam erstarrt, so besitzt der Stahl alle Eigenschaften des weichen und nicht gehärteten Stahls. Wird die Erstarrung beschleunigt, so erhält man einen harten, weissen, klingenden und äusserst spröden Körper, der oft dem harten, weissen Roheisen ähnlicher ist, als dem gehärteten Stahl. Durch starkes Glühen und langsames Erkalten wird diese weisse, harte und spröde Masse wieder in ein dunkel gefärbtes, weiches und geschmeidiges Metall umgeändert. Die Umänderung erfolgt nicht, wenn die geglühete Masse plötzlich abgekühlt wird.

Roheisen.

Noch grössere Verschiedenheiten, als der härteste und der weichste Stahl darbieten, zeigen sich bei dem Roheisen. Der grössere Kohlegehalt im Roheisen bewirkt im Allge-

meinen eine geringere Strengflüssigkeit, und daher den Mangel an Schweissbarkeit, die indess bei einigen (grauen) Roheisenarten noch in einem geringen und unvollkommenen Grade angetroffen wird. Die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit fehlen dem Roheisen (eben so wie dem gehärteten Stahl) nur in gewissen Zuständen. Es giebt daher kein unterscheidendes Kennzeichen des Roheisens vom Stahl. Wenn man, wie es gewöhnlich geschieht, das graue und das weisse Roheisen, als verschiedene Arten, unterscheidet: so darf man nicht vergessen, dass mit demselben Recht auch der nicht gehärtete und gehärtete Stahl als verschiedene Arten von Stahl unterschieden werden müssen. Das graue und das weisse Roheisen können mit einander im Kohlegehalt ungleich mehr übereinstimmen, als die grauen oder die weissen Roheisenarten unter sich; *denn jedem grauen Roheisen entspricht, dem Kohlegehalte nach, ein weisses Roheisen und umgekehrt*, indem die graue und die weisse Farbe, und die damit in Verbindung stehenden physikalischen und chemischen Eigenschaften des Roheisens, lediglich durch die Temperaturverhältnisse veranlasst werden Es ist durchaus unrichtig, wenn man den Unterschied des grauen und des weissen Roheisens nur in den Quantitäten des Kohlenmetalles suchen will, und noch unrichtiger, diesen Unterschied in den unwesentlichen und zufälligen Beimischungen des Roheisens (Phosphor, Schwefel, Silicium) zu finden. Diese Beimischungen können zwar die Eigenschaften des Roheisens, aber niemals der Charakter desselben modificiren.

Die Farbe des grauen Roheisens wechselt von der dunkelsten schwarzen bis zu einer lichtgrauen Farbe. Sind diese Farben mit starkem Metallglanz verbunden, so pflegt das Roheisen wenig fremdartige Beimischungen — wenigstens nur wenig Silicium, zu enthalten. Ein schwacher Metallglanz deutet immer auf ein mit fremdartigen Beimischungen sehr überladenes Roheisen. Noch mehr sind aber die aschgraue Farbe, mattes Ansehen, verbunden mit einem körnigen Gefüge, als Kennzeichen eines mit Silicium sehr verunreinigten Roheisens anzusehen. Das weisse Roh-

eisen hat, im Zustande seiner vollkommensten Ausbildung eine silberweisse Farbe, verbunden mit einem ausserordentlich starken Glanz und mit spiegelnden Flächen. Man nennt diess Roheisen daher auch *Spiegeleisen*, *Spiegelfloss*, und in einigen Provinzen Deutschlands, wegen der speciellen Benutzung desselben zu Stahl, *Rohstahleisen* oder *Rohstahlfloss*. So lange die Farbe des Roheisens noch rein silberweiss bleibt, muss dasselbe, auch wenn sich die Spiegelflächen nicht mehr vollkommen ausgebildet haben, noch als Spiegelfloss betrachtet werden. Geht die Farbe aber ins Bläuliche oder Bläulichgraue über, und giebt sich dabei die Flächenbildung nur als ein strahliges Gefüge zu erkennen, so entsteht daraus eine zweite Abart des weissen Roheisens, die man blumiges Roheisen oder blumige Flossen nennt. Bei einer dritten Abart des weissen Roheisens zeigt sich zwar noch ein starker Glanz, aber der weissen Farbe ist sehr viel Grau beigemischt, und auf der Bruchfläche ist kein bestimmtes Gefüge mehr zu bemerken. Nimmt die weisse Farbe noch mehr ab, so dass sie in das bläulich weisse übergeht, wobei die Bruchfläche schon zackig zu werden anfängt, und viele grössere und kleinere Zwischenräume sich bilden, so entsteht eine besondere Art von Roheisen, welche man bald zur grauen, bald zur weissen Roheisenart zählen kann, je nachdem sie langsamer oder schneller erstarrt ist. Man hat ihr den Namen *luckiges* (löcheriges) Roheisen, oder luckiges Floss gegeben. Spiegelfloss, blumiges Floss, und die dritte Abart des weissen Roheisens gehen sehr häufig so in einander über, dass die Bestimmung nach dem äussern Ansehen sehr schwierig wird. Das sogenannte *weissgaare* Roheisen steht auf der Grenze des Spiegelfloss und des blumigen Floss. Nicht selten kommen das graue und das weisse Roheisen gemeinschaftlich auf der Bruchfläche zum Vorschein. Die Verhältnisse des Hervortretens der einen und der andern Art können dabei sehr verschieden seyn. Es giebt Roheisen, bei welchem die weisse und die graue Art vollkommen von einander geschieden zu seyn scheinen. Das graue Roheisen zeigt sich als eine besondere Schicht, bald oben, bald unten, bald in

der Mitte des weissen Roheisens, welches dann gewöhnlich Spiegelfloss ist. Diess Roheisen nennt man *spangliches Roheisen*, *streifiges Roheisen*, Roheisen mit *grauem Saum* oder mit *grauer Nath*. Die Begrenzung des grauen und des weissen Roheisens ist dabei sehr scharf bestimmt. In anderen Fällen findet keine so scharfe Grenze statt, sondern das graue Roheisen liegt nur in der Gestalt von Sternchen, oder von einzelnen Flocken, in der übrigen Masse des Eisens, welche bald blumiges Floss, bald Spiegeleisen seyn kann, zerstreut. Zuweilen ist die Masse des weissen Roheisens vorwaltend und so überwiegend, dass es ganz die Eigenschaften des weissen Roheisens behält. Zuweilen bekommt aber das graue Roheisen die Oberhand, so dass es den Anschein gewinnt, als ob weisse Flecken auf grauem Grunde eingesprengt wären. Dann nähert sich das Roheisen in seinen Eigenschaften mehr dem grauen Roheisen. Ein bestimmtes Verhalten lässt sich dabei so wenig nachweisen, als es überhaupt ein bestimmtes Verhältniss giebt, in welchem beide Roheisenarten mit einander gemengt vorkommen. Man nennt diese Gemenge von grauem und weissen Roheisen, *halbirtes Roheisen*, *gefleckttes Roheisen*. Ist die graue Roheisenart mehr überwiegend, so pflegt man das Roheisen wohl *schwach halbirtes*, und wenn die weisse Roheisenart überwiegend ist, *stark halbirtes* Roheisen zu nennen. Diese Benennungen dienen indess mehr dazu, sich über das äussere Ansehen des Roheisens zu verständigen, als sie geeignet sind, über die Natur und Beschaffenheit des Roheisens einen Aufschluss zu geben.

Die Textur des grauen Roheisens ist stets körnig, wie die des nicht gehärteten Stahls. Zuweilen sind die Körner sehr platt, und von schuppigem Ansehen. Eine solche Textur deutet immer auf ein unreines Roheisen. Die Textur des weissen Roheisens zeigt häufig die grösste Uebereinstimmung mit der des schnell erstarrten Gussstahls. Sie geht aus dem strahligblätterigen Gefüge in den kleinsplitterigen, und von diesem in einen dichten, fast muscheligen Bruch über, wobei die weisse Farbe in demselben Verhältniss zurücktritt, als das strahlige Gefüge unmerklicher wird.

Die Textur des luckigen Flosses ist mehr zackig- als eckig-körnig und macht einen deutlichen Uebergang in das dem sehr schwach gehärteten Stahl eigenthümliche Gefüge. Weil das Roheisen eine oft sehr zusammengesetzte Verbindung des Eisens mit andern Körpern ist, so sind die von der Textur und von der Farbe des Roheisens hergenommenen Kennzeichen ungemein trügerisch, wenn von ihnen ein Schluss auf die Güte und Beschaffenheit desselben gemacht werden soll. Diess ist um so mehr der Fall, als Farbe und Textur ganz abhängig von den Temperaturen sind, bei welchen die Erstarrung erfolgte.

Das weisse Roheisen hat im Allgemeinen ein grösseres specifisches Gewicht als das graue. Nach einem grossen Durchschnitt lässt sich das specifische Gewicht des grauen Roheisens zu 7,1 und das des weissen Roheisens zu 7,5 annehmen, obgleich verschiedenartige fremde Beimischungen das hier angegebene Gewicht um einige Zehntheile vermindern und erhöhen können.

In der Härte zeigt sich zwischen dem grauen und dem weissen Roheisen eine ungemein grosse Verschiedenheit. Das graue Roheisen ist so weich, dass es beim Schlagen oder Stossen Eindrücke des Hammers annimmt, und sich mit dem Bohrer, mit der Feile und mit dem Meissel sehr gut bearbeiten lässt. Mit dieser Weichheit ist bei einigen Abarten des grauen Roheisens, ein bedeutender Grad von Dehnbarkeit verbunden, welche dem grauen Roheisen, bis zu einem gewissen Grade, überhaupt zukommt. Die Härte des weissen Roheisens ist bei einigen Abarten so gross, dass das Eisen von der schärfsten Feile nicht angegriffen wird. Die Härte des Spiegeleisens übertrifft die des härtesten Stahls. Die grosse Härte des weissen Roheisens hat Veranlassung gegeben, dasselbe *Hartfloss* zu nennen. Bei dem weichen, grauen Roheisen, ist aber die Benennung *Weichfloss* nicht üblich, sondern man bezeichnet damit die luckigen Flossen, die sich dem Stahle mehr als dem Roheisen nähern.

Die absolute Festigkeit des grauen Roheisens ist von sehr vielen, oft ganz zufälligen Umständen abhängig, und

muss, bei der grossen Verschiedenheit des Roheisens, für jede Roheisenart besonders bestimmt werden. Es ist einleuchtend, dass die Festigkeit eines Körpers von sehr verschiedener und ganz unbestimmter Zusammensetzung überaus verschieden gefunden werden wird. Die bisher angestellten Versuche scheinen nur das Resultat zu geben, dass dasjenige Roheisen, welches einer Kraft von 20,000 preussischen Pfunden auf 1 rheinl. Quadratzoll des Querschnitts, beim Zerreissen widersteht, zu den festeren Roheisenarten zu zählen ist. Ueber die Festigkeit des weissen Roheisens sind noch gar keine Versuche angestellt worden. Das graue Roheisen muss das weisse aber an absoluter Festigkeit übertreffen, obgleich es scheint, dass das schwach halbirte Roheisen eine noch grössere Festigkeit besitzt, als das graue, wovon der Grund wahrscheinlich mehr in der Textur als in der chemischen Zusammensetzung dieses Roheisens zu suchen ist. An relativer Festigkeit übertrifft das weisse Roheisen alle Eisenarten, weil es, bei dem Mangel an Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit, beim Zusammendrücken den grössten Widerstand leistet. Dagegen ist die respective Festigkeit des weissen Roheisens unter allen Eisenarten am geringsten, oder wenigstens nicht grösser als die des gehärteten Stahls, indem es sich sehr leicht zerschlagen lässt. Manche graue Roheisenarten stehen aber an relativer Festigkeit den schwach halbirten Roheisen, ungeachtet ihrer weit grössern Geschmeidigkeit, dennoch nach, ohne Zweifel, weil ein grosser Graphitgehalt des grauen Roheisens den Zusammenhang der Eisentheile, auf ganz mechanische Weise, zu sehr unterbricht.

In der Temperatur vom Gefrier- bis zum Siedepuncte des Wassers scheint das weisse Roheisen eine geringere Ausdehnung zu erleiden, als das graue. Die Ausdehnung des weissen Roheisens scheint mit der des Stahls ziemlich überein zu stimmen. In höheren Temperaturen findet indess ein anderes Verhältniss statt, indem das geschmolzene Roheisen, wenn es zu weissem Roheisen erstarrt, stärker schwindet, d. h. sich stärker zusammenzieht, als wenn es beim Erstarren graues Roheisen bildet.

Die Anlauffarben erhält das weisse Roheisen schon früher als der Stahl; das graue Roheisen zuweilen später als das Stabeisen, obgleich sich die Anlauffarben beim grauen Roheisen, wenigstens bei ihrem ersten Eintreten, nicht ganz deutlich erkennen lassen.

Wird das Roheisen in den verschiedenen Graden der Glühhitze dem Luftstrom ausgesetzt, so überzieht es sich, eben so wie das Stabeisen und der Stahl, mit Glühspan. Das weisse Roheisen ist völlig unschweissbar, weil es bei den niedrigsten Graden der Schweisshitze, wenn nicht vollkommen flüssig, doch schon teigartig wird. Aber das graue Roheisen ist wirklich schweissbar, nur liegen der Grad der Schweisshitze und der des Flüssigwerdens so nahe beisammen, dass eine grosse Aufmerksamkeit erfordert wird, das Zusammenschweissen zu bewerkstelligen. Das Verhalten der verschiedenen Roheisenarten in der Glüh- und Schmelzhitze ist so abweichend, und von so verschiedenartigen Erfolgen begleitet, dass es nöthig ist, diese Erfolge, deren Kenntniss fast die Grundlage der ganzen Metallurgie des Eisens ausmacht, für jede Roheisenart besonders zu untersuchen. Die Schmelzhitze des Roheisens wird gewöhnlich zu 17 bis 18,000° F. oder zu 122 bis 130 Grad Wedgw. angegeben; aber diese Angabe ist viel zu allgemein, wahrscheinlich auch viel zu hoch. Die Schmelzbarkeit des Roheisens scheint mit dem Kohlegehalt desselben in geradem Verhältniss zu stehen. Man kann daher nicht sagen, dass das graue Roheisen strengflüssiger sey, als das weisse. Aber bei gleichem Gehalt an Kohle kommt das weisse Roheisen früher in Fluss, als das graue. Es giebt graues Roheisen, welches in der Strengflüssigkeit den härteren Gussstahlarten nicht nachsteht, wogegen andere graue Roheisenarten (die bei leichtflüssigen Beschickungen und bei einem nicht zu gaaren Gange des Ofens erblasenen) nicht viel später schmelzen, als das Spiegeleisen, welches unter allen weissen Roheisenarten das leichtflüssigste ist. Das flüssige Roheisen zieht sich bei dem Uebergange aus dem flüssigen in den starren Zustand zusammen. Für die praktische Anwendung ist es wichtig, die Grösse dieser

Raumverminderung zu kennen, weil die Formen zu allen denjenigen Gusswaaren, welche ein sehr genaues und bestimmtes Mass haben sollen, um so viel grösser gemacht werden müssen, als die Raumverminderung beträgt. Es scheint, dass die Grösse des Schwindens zwischen den Grenzen der Zahlen $\frac{1}{98}$ bis $\frac{1}{95}$ liegt, so dass 100 Theile Roheisen im flüssigen Zustande, nach dem Erkalten, nur eine Länge von 98 bis 95 behalten. Dem Volum nach würden sich also 100 Theile Roheisen zwischen den Grenzen von 94 bis 85 zusammen ziehen. Die Grösse des Schwindens muss für jedes Roheisen durch einen besondern Versuch ausgemittelt werden, wenn es darauf ankommt, sie genau zu kennen, wobei auch auf die Beschaffenheit der Formen, in welche das flüssige Roheisen geleitet wird, Rücksicht zu nehmen ist.

Das graue Roheisen. Bei gänzlichem Ausschlusse der Luft und der Kohle verändert sich das graue Roheisen durch anhaltendes Glühen nicht. Hat die Luft einen freien Zutritt, so wird es unter der sich bildenden Glühspandecke immer mürber und unzusammenhängender, und löst sich nach und nach gänzlich in Glühspan auf. Geschmeidigkeit und Weichheit werden durch das Glühen unter der Glühspandecke nicht bedeutend vermehrt, wohl aber vermindert sich die Festigkeit und der Zusammenhang, wobei sich der metallische Glanz immer mehr verliert. Durch lang anhaltendes Glühen wird die Masse immer poröser und weniger zusammenhängend, und dieser Erfolg lässt sich auch nicht durch lockere Decken, die den Luftzutritt nicht vollständig abhalten können, sogar nicht einmal durch lockere Hüllen von Kohlenstaub, verhindern. Der Erfolg des anhaltenden Glühens bei Luftzutritt besteht also darin, dass das Eisen zuerst porös und mürbe wird, seinen Zusammenhang und metallisches Ansehen immer mehr verliert, und sich zuletzt völlig in Glühspan verwandelt.

Wird das graue Roheisen in sehr starker Hitze anhaltend zwischen Kohlenstaub im Tiegel geglüht, so dass kein Luftzutritt statt finden kann, so bleibt nur dasjenige graue

Roheisen unverändert, welches, bei leichtflüssigen Beschickungen und nicht zu gaarem Ofengang erblasen, einen grossen Kohlegehalt besitzt. Das graue Roheisen mit geringem Kohlegehalte, bei sehr strengflüssigen Beschickungen und bei einem überaus gaarem Gange des Ofens erblasen, (welches oft eine viel dunklere [fast schwarze] Farbe besitzt, wie das Roheisen mit grossem Kohlegehalte) vermehrt durch anhaltendes Glühen mit Kohlenstaub sein Gewicht um 1 bis $1\frac{1}{2}$ Procent, ohne übrigens in seinen Eigenschaften auf eine bemerkbare Art verändert zu werden.

Wendet man, statt des Kohlenstaubes, andere Decken an, die den Luftzutritt zwar vollständig abhalten aber nicht ohne Einwirkung auf das Eisen sind, z. B. Asche, kohlensaure Kalkerde, Blutsteinpulver: so verändert sich das graue Roheisen fast in ähnlicher Art, als beim Glühen mit schwachem Luftzutritt. Es ist nämlich porös, und zuletzt so mürbe, das es seinen Zusammenhang verliert.

In der Schmelzhitze zeigt alles graue Roheisen die Eigenschaft, fast plötzlich aus den starren in den flüssigen Zustand überzugehen. Dieser Uebergang erfolgt um so später, aber auch um so plötzlicher, je weniger Kohle das graue Roheisen enthält. Wird von dem geschmolzenen Eisen aller Luftzutritt abgehalten, und kann auch keine Kohle hinzutreten, so bleibt es unverändert. Erfolgte die Schmelzung im Tiegel unter einer starken Decke von Kohlenstaub, so nimmt das graue Roheisen, wenn es nicht zu kurze Zeit mit der Kohle in Berührung bleibt, noch mehr Kohle auf, und vermehrt sein Gewicht um 1 bis $1\frac{1}{2}$ Procent. Diese Gewichtsvermehrung findet indess nur bei demjenigen grauen Roheisen statt, welches einen geringen Kohlegehalt besitzt. Wendet man statt des Kohlenstaubes, eine Decke an von feuerbeständigen kohlensauren Neutralsalzen, oder von Kreide, oder von kohlensaurer Bittererde: so bildet sich stahlartiges Eisen, welches vollkommen geschmeidig und dehnbar ist. Die Hitze muss daher immer mehr verstärkt werden, um die Masse, die stets strengflüssiger wird, im flüssigen Zustande zu erhalten. Ganz frei von Kohle kann das Roheisen aber durch dieses lange fortgesetzte Schmelzen

mit kohlensauren Verbindungen nicht dargestellt werden. Calcium nimmt das Eisen dabei nicht auf, auch nicht die Metalle der Alkalien, zum Beweise, dass die Verminderung des Kohlegehaltes im Roheisen vorzüglich auf diese Weise geschieht, dass die Kohlensäure in den kohlensauren Verbindungen sich mit der Kohle im Roheisen zu Kohlenoxydgas vereinigt.

Findet zu dem geschmolzenen grauen Roheisen ein Luftzutritt statt, so bildet sich augenbliklich Glühspan, der als eine Schlackendecke das flüssige Eisen überzieht. Die gänzliche Verschlackung des Eisens erfolgt schneller, wenn die sich bildende Glühspandecke immer wieder abgenommen wird. Entfernet man diese Decke aber nicht, so wird die Verschlackung sehr verzögert und das flüssige Roheisen kann sehr lang unter der Schlackendecke stehen bleiben, ehe es gänzlich verschlackt wird. Es verliert dabei an Kohle, wird daher immer strengflüssiger, und bekommt, je länger desto mehr, eine stahlartige Beschaffenheit. Bei dieser Art der Veränderung des Roheisens in Stahl entsteht aber ein so grosser Eisenverlust durch Verschlackung, dass davon keine Anwendung im Grossen würde gemacht werden können.

Wird das schnell eingeschmolzene, oder unter einer Schlackendecke im Fluss erhaltene, graue Roheisen langsam zur Erstarrung gebracht, so behält es alle Eigenschaften die es vor dem Schmelzen hatte, und gewinnt sogar an Weichheit und Geschmeidigkeit, wenn es einer sehr starken Schmelzhitze ausgesetzt gewesen war, und sehr langsam erstarrte. Wird die Erstarrung aber dadurch beschleunigt, dass man das geschmolzene Eisen in Formen aus feuchtem Sand, oder in eiserne Formen leitet, und es mit Wasser begiesst, so verändert es alle seine Eigenschaften, und wird aus einem grauen, weichen und halbgeschmeidigen, ein weisser, harter und spröder Körper; oder das graue Roheisen ändert sich in das demselben entsprechende weisse Roheisen um. Diese Umänderung erfolgt sehr leicht und vollständig bei demjenigen grauen Roheisen, welches einen

grossen Kohlegehalt besitzt; weniger leicht und vollständig bei dem grauen Roheisen mit geringem Kohlegehalt. Man benutzt diess Verhalten des grauen Roheisens sehr häufig, um es auf eine einfache Weise in weisses Roheisen umzuändern, oder um sogenanntes *Weisseisen* darzustellen.

Hat man das geschmolzene graue Roheisen in einen Heerd (in eine Grube) geleitet, so lässt es sich aus derselben, durch starkes Begiessen mit kaltem Wasser, scheibenweisse herausnehmen. Diese Scheiben (Blatteln oder Platteln in Süddeutschland) sind weisses Roheisen, welches jedoch, wie von selbst einleuchtet, denselben Kohlegehalt besitzt, wie das graue Roheisen, aus welchem es entstanden ist.

Das dunkel- oft schwarzgraue Roheisen, welches bei sehr strengflüssigen Beschickungen, und bei einem sehr gaaren Gange des Hochofens entstanden ist, ändert sich nur schwer in weisses Roheisen um, und behält nicht allein die graue Farbe, sondern auch einen höhern Grad von Weichheit, als dem weissen Roheisen zukommt, wenn es nicht ganz plötzlich und auf eine sehr vollständige Weise abgekühlt wird. Ein solches graues Roheisen lässt sich nur allein dadurch in weisses umändern, dass man es in feinen Strömen in fliessendes kaltes Wasser leitet. Je mehr aber der Kohlegehalt des grauen Roheisens steigt, desto leichter erfolgt die Umänderung in weisses Roheisen, welches man nicht selten bei der Anfertigung der Gusswaaren erfahren muss, indem die Ränder der Gussstücke, welche die Form zunächst berühren, weiss gefärbt und spröde werden. Ein solches Weisswerden (in Deutschland: *Abschrecken*) des grauen Roheisens in der Form entsteht bei einem und demselben Roheisen, aus einleuchtenden Gründen um so eher, je kälter (oder auch feuchter) die Formmasse, und je dünner das Gusstück ist, welches dargestellt werden soll. Aus dem Verhalten des flüssigen grauen Roheisens: sich durch plötzliches Erstarren in weisses umzuändern, lässt sich auch die Erscheinung erklären, warum ein in einer kalten Form gegossener Eisenstab, an den Rändern der Bruchfläche aus weissem, und in der Mitte aus grauem Roheisen be-

stehen kann. Beide Eisenarten verlaufen sich allmälig in einander, und so verschieden auch ihr äusseres Ansehen und ihr physikalisches Verhalten ist, so wenig ist diese Verschiedenheit in der Quantität des Kohlegehaltes begründet, die in dem grauen Kern weder grösser noch geringer ist, als in dem weissen Rande. Wenn graues Roheisen mit grossem Kohlegehalt in eine sehr dicke, offene Form geleitet, und aus derselben, fast unmittelbar nach dem Erstarren, herausgehoben und in fliessendes kaltes Wasser geworfen wird, so zeigt sich beim Zerschlagen, nach dem vollständigen Erkalten, die auffallende Erscheinung, dass die Ränder aus grauem Roheisen bestehen, und dass der Kern aus weissem Roheisen gebildet ist. Dieser Erfolg kann nur darin seinen Grund haben, dass sich das Roheisen im Innern der Masse fast noch in einem flüssigen Zustande befand, als das Gussstück in kaltes Wasser geworfen, und dadurch die Erstarrung plötzlich herbeigeführt ward.

Das weisse Roheisen. Bei einem gänzlichen Ausschlusse der Luft, scheint das Spiegeleisen durch anhaltendes Glühen in schwacher Weissglühhitze gar keine Veränderung zu erleiden. Aber das weisse Roheisen mit geringerm Kohlegehalte verändert durch ein solches lang anhaltendes Weissglühen nach und nach seine Farbe, und wird in demselben Verhältniss, als es sich mehr grau und endlich schwärzlich färbt, auch weniger spröde und weniger hart. Diese Veränderung wird aber durch den Luftzutritt bedeutend beschleunigt. Ein unmittelbarer Luftzutritt veranlasst jedoch, durch die Bildung des Glühspans, sehr leicht eine vollständige Zerstörung des Eisens, indem sich das weisse Roheisen, beim Glühen unter Luftzutritte, nicht anders verhält, als das Eisen, der Stahl und das graue Roheisen. Hört man mit dem Glühen auf, ehe das weisse Roheisen ganz in Glühspan verwandelt ist, so findet sich dasselbe unter der Glühspandecke sehr verändert. Es hat eine dunkelgraue Farbe erhalten, ist weich und geschmeidig geworden und verhält sich wie das geschmeidigste graue Roheisen, oder richtiger, wie der nicht gehärtete Stahl mit grossem Kohlegehalte. Dieser Veränderung ist

das Spiegeleisen eben so, wie jedes weisse Roheisen unterworfen. Wenn daher ein, unter der Glühspandecke lange geglühetes weisses Roheisen, so stark erhitzt wird, dass es zum Schmelzen kommt, so ist die geschmolzene Masse ein stahlartiges Product, oder auch graues Roheisen mit geringem Kohlegehalte, wenn der Process des Glühens nicht lange genug fortgesetzt ward. Das weisse Roheisen verliert also einen grossen Theil seines Kohlegehaltes durch das Glühen bei Luftzutritt, ohne dadurch so mürbe und porös zu werden, wie unter gleichen Umständen das graue Roheisen. Diese Verminderung des Kohlegehaltes, und die Umänderung des spröden, weissen Roheisens in eine geschmeidige, weiche und dunkel gefärbte Masse, lässt sich, bei einem unmittelbaren Zutritte der Luft, nicht ohne einen grossen, durch die Bildung des Glühspans herbeigeführten Verlust, bewerkstelligen. Aber die Entstehung des Glühspans wird verhindert, wenn man den unmittelbaren Luftzutritt vermeidet, und das Roheisen mit lockeren Körpern (selbst mit Kohlenstaub) umgiebt, welche durch die Zwischenräume noch einen schwachen Luftzutritt gestatten. Noch vollständiger wird die Glühspanbildung vermieden, wenn man dass weisse Roheisen mit Asche, Kreide oder gepulvertem Blutstein anhaltend in ganz verschlossenen Gefässen glühen lässt. Beim Adouciren der Gusswaaren macht man von diesem Verfahren mit gutem Erfolge Gebrauch, indem man dadurch dem Roheisen die Härte und Sprödigkeit entzieht. Aus einem andern Grunde, nämlich um dem Roheisen einen Theil seines Kohlegehaltes zu entziehen, glüht (bratet) man das weisse Roheisen, indem man es auf Heerden, oder besonderen Räumen, unter Zutritt der Luft, mit Kohlen umgiebt. Obgleich durch den Luftzutritt die Umänderung des weissen Roheisens in ein stahlartiges Product beschleunigt wird, so kann dieser Erfolg doch auch durch Glühen mit Körpern herbeigeführt werden, die entweder Sauerstoff oder Kohlensäure in der Glühhitze abgeben. Ohne allen Luftzutritt und ohne Anwendung von Körpern, welche die eben genannte Eigenschaft besitzen, erfolgt zwar auch die Umänderung des weissen Roheisens

(wie es scheint, mit Ausschluss des Spiegeleisens) in eine *graue* und weiche Masse; allein es ist dazu eine lange und anhaltende Glühhitze erforderlich, auch wird alsdann die Quantität der Kohle nicht vermindert, indem das entstehende schwarzgraue, weiche und geschmeidige Metall noch eben so viel Kohle enthält, als das zum Glühen angewandte Roheisen.

Wird das weisse Roheisen anhaltend in Tiegeln unter einer Decke von Kohlenstaub, bei gänzlichem Ausschlusse der Luft geglüht, so erleidet das Spiegeleisen, wie es scheint gar keine Veränderung. Die anderen weissen Roheisenarten ändern sich in graue, weiche und geschmeidige Metallmasen um, grade so wie bei dem Glühen des weissen Roheisens ohne Luftzutritt. Es findet dabei nur der Unterschied statt, dass einige weisse Roheisenarten, nämlich die mit geringem Kohlegehalt ihr Gewicht um 1 bis 1½ Procent vergrössern. Dazu ist jedoch ein sehr lang anhaltendes Glühen erforderlich.

Wenn die Hitze bis zum Schmelzen des weissen Roheisens gesteigert wird, so ist der Uebergang aus dem starren in den tropfbarflüssigen Zustand nicht so plötzlich als bei dem grauen Roheisen, sondern das weisse Roheisen erweicht sich zuerst zu einer teigartigen Masse und wird bei einer noch stärkern Erhitzung erst ganz flüssig. Findet dabei ein Luftzutritt statt, so tritt der vorhin beim Glühen beschriebene Erfolg noch schneller ein. Der Kohlegehalt des Roheisens vermindert sich schneller als durch das blose Glühen, und das weisse Roheisen geht aus dem stahlartigen Zustande zuletzt in den Zustand des reinen Eisens über, ohne dass dabei der grosse Eisenverlust statt findet, welcher sich bei der Einwirkung der Luft auf das tropfbarflüssige Roheisen niemals vermeiden lässt. Das weisse Roheisen zeigt darin also ein von dem grauen sehr verschiedenes Verhalten, indem das letztere eines teigartig weichen Zustandes, in der erhöheten Temperatur vor der eintretenden Schmelzung, gar nicht fähig ist. Aber auch bei den weissen Roheisenarten findet dabei eine grosse Verschiedenheit statt. Je mehr Kohle das Roheisen enthält, desto schneller tritt

der tropfbarflüssige Zustand ein. Das Spiegeleisen, oder auch das aus dem sehr viel Kohle enthaltenden grauen Roheisen durch plötzliches Erstarren gebildete weisse Roheisen, sind daher ungleich weniger geeignet, ihren Kohlegehalt durch das Glühen in der beginnenden Schmelzhitze zu verlieren, als das weisse Roheisen mit einem geringern Kohlegehalt.

Ist das weisse Roheisen wirklich tropfbarflüssig geworden, so verhält es sich bei einem Luftzutritte ganz so wie das graue Roheisen. Aber auch in dem Erfolge des schnellern oder langsamern Erstarrens des geschmolzenen Roheisens, ändert sich durchaus nichts, indem es nicht von der grauen oder weissen Beschaffenheit des eingeschmolzenen Roheisens, sondern blos von den Umständen, unter welchen die Erstarrung erfolgte, abhängig ist, ob das erkaltete Roheisen ein graues, weiches und geschmeidiges, oder ein weisses, hartes und sprödes Metall werden wird. Je grösser übrigens der Kohlegehalt des weissen Roheisens ist, desto nothwendiger ist es, die Erstarrung möglichst zu verzögern, um ein ganz graues Roheisen darzustellen. Das weisse Roheisen mit dem geringsten Kohlegehalte (die luckigen Flossen) erfordert an sich schon eine sehr hohe Temperatur, um tropfbarflüssig zu werden. Wenn diese Temperatur aber erreicht ist, so wird man, bei verzögerter und möglichst langsamer Erstarrung, aus jedem weissen Roheisen stets ein graues Roheisen erhalten. Es ist eine auffallende und kaum zu erklärende Erscheinung, dass die Veränderung des weissen Roheisens in graues um so leichter und vollständiger erfolgt, je höher der Grad der Hitze war, der zum Schmelzen des weissen Roheisens angewendet ward. Umgekehrt erfolgt die Umänderung des grauen Roheisens in weisses, durch bloses Beschleunigen des Erstarrens, am vollständigsten dann, wenn das graue Roheisen keinem höhern Hitzgrad ausgesetzt wird, als gerade zur Schmelzung desselben erforderlich ist. Für die Praxis ergiebt sich daraus die Folgerung, dass das zu Gusswaaren anzuwendende Roheisen stets in möglichst starker Hitze eingeschmolzen werden muss.

(Fortsetzung folgt.)

Zur organischen Chemie.

1. *Untersuchung einiger Kohlenwasserstoffverbindungen,*

von

J. Dumas *).

Die Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff sind so mannigfaltig, auch bieten mehrere derselben bei der Bildung der organischen Körper Reactionen von so hoher Wichtigkeit dar, dass mir eine, dem Studium und der Vergleichung der bekannten Kohlenwasserstoffverbindungen gewidmete, Arbeit einigen Nutzen zu versprechen schien. In der That spielen diese Kohlenwasserstoffverbindungen eine Rolle, welche der des Cyans ähnlich ist; sie sind fähig, ohne Veränderung, mit vielen Körpern sich zu verbinden, und bewerkstelligen also die Erzeugung vieler organischer Substanzen, oder leiten wenigstens eine solche ein.

Die Rolle, welche die eine dieser Verbindungen, das Camphogen**), in mehreren bemerkenswerthen Zusammensetzungen zu spielen scheint, habe ich bereits angegeben. Bei dem weitern Verfolge dieser Untersuchungen bin ich zu einem Resultate gelangt, welches ich nicht vorhersah, nämlich zur Entdeckung zweier neuer Kohlenwasserstoffverbindungen, wovon die eine zum wenigsten mit dem Naphthalin isomerisch zu seyn scheint. Die nähere Geschichte dieser Körper soll der Gegenstand dieser Denkschrift seyn.

---

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. L. S. 182 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

**) Vgl. die nachfolgende Notiz.

I. Naphthalin.

Das Naphthalin ist eine sehr merkwürdige Zusammensetzung aus Kohlenstoff und Wasserstoff, die von *Kidd* entdeckt und zuerst von *Faraday* untersucht worden ist, welcher deren Zusammensetzung und hervorstechendsten Charaktere kennen lehrte. In der letztern Zeit haben in Frankreich Herr *Laurent*, und in Deutschland die Herren *Reichenbach*, *Oppermann*, *Wöhler* und *Liebig* das Naphthalin zum Gegenstand neuer Untersuchungen gemacht. Gleichwohl ist das Ganze dieser Untersuchungen weit entfernt, eine vollständige Geschichte dieses Körpers zu liefern, wie sich später ergeben wird. Für jetzt will ich nur zu dem schon Bekannten noch einiges hinzufügen, wodurch diese Verbindung innerhalb jener so merkwürdigen, durch den gewöhnlichen Einfachkohlenwasserstoff gebildeten, Gruppe zurückgeführt wird.

Das Naphthalin schmilzt bei 79° und siedet bei 212°. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist = 4,528; ein Liter desselben wiegt 5,882, wie sich aus folgendem Versuch ergiebt:

Uebergewicht des mit Dampf erfüllten Ballons über das Gewicht des mit Luft erfüllten	0,423 Gramme.
Capacität des Ballons . . .	216 Kub. Centim.
Temperatur des Dampfes . .	235°
Barometerstand	0,759 Meter.
Thermometerstand	15,5°

Nach den Analysen von *Faraday* und von *Laurent* lässt sich die Zusammensetzung des Naphthalins darstellen durch 5 At. *) Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff **); diess

*) Das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 38,26, d. h. halb so gross als nach *Berzelius*, angenommen. *D. U.*

**) *Oppermann*, welcher unlängst das Naphthalin analysirte, fand es in 100 Theilen aus 94,84 Kohlenstoff und 5,16 Wasserstoff, entsprechend der Formel $C^3 H^2$ zusammengesetzt; diese Resultate stimmen aber weder mit den früheren von *Faraday* noch mit den späteren von *Liebig* und *Woehler* (S. 75 Anm.) überein, welche vielmehr übereinstimmend mit den Resultaten des Hrn. *Laurent*, für die Zusammensetzung des Naphthalins die Formel $C^5 H^4$, wenn man die Atomgewichte von *Berzelius* zum Grunde legt, ergeben. *D. U.*

stimmt mit der von mir gefundenen Dichtigkeit des Dampfes überein, welche beweist, das in jedem Volum Naphthalin enthalten sind:

10 Vol. Kohlenstoff	. . .	4,213
4 „ Wasserstoff	. . .	0,2752
1 Vol. Naphthalin	. . .	4,4882.

Ausserdem bieten uns auch die älteren Erfahrungen *Faraday's* und die neueren von *Wöhler* und *Liebig* ein Mittel dar, das Atomgewicht des Naphthalins zu berechnen. Den letzteren zufolge, welche, wie es scheint, mit einem reinern Product operirt haben, erfordern 13,92 Schwefelsäure, 45,58 Naphthalin zur Sättigung; diess giebt 1641 als Atomgewicht dieser Substanz *).

Nehmen wir 4 Vol. Naphthalindampf an, so erhalten wir folgende Resultate:

40 At. Kohlenstoff	. . .	1530,4
16 „ Wasserstoff	. . .	100,0
1 „ Naphthalin	. . .	1630,4.

Die Uebereinstimmung dieser beiden Zahlen beweist, dass das Naphthalin eine vollkommene Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Kohlenwasserstoffe besitzt. 4 Volume von diesem Gas entsprechen gleichfalls einem Atome desselben, und man wird späterhin sehen, dass diese Thatsache die Verbindungen des Naphthalins zu demselben

*) *Liebig* und *Wöhler* fanden den naphthalinschwefelsauren Baryt zusammengesetzt aus:

Baryt	26,58 =	1 M G	. . . .	956,88
Schwefelsäure . . .	27,84 =	2 „	. . . .	1002,330
Kohlenstoff	43,40 =	20 „	} = 4 (C^5 H^4)	1628,576
Wasserstoff	2,86 =	16 „	}	
				3587,786

Diess giebt aber die Formel

$\dot{B}a + 4\,(C^5\ H^4) + 2\ddot{S}$ und nicht $\dot{B}a + (H^2\ C^3 + 2\ddot{S})$

wie in *Poggendorff's* Ann. XXIV. und daraus im *N. Jahrb.* IV. S. 68 irrthümlich angegeben ist. Es bleibt demnach, wie es scheint, nur die Wahl übrig, *Oppermann's* Analyse des Naphthalins als fehlerhaft zu betrachten, oder anzunehmen, es werde bei seiner Vereinigung mit der Schwefelsäure zersetzt. D. U.

Grade der Einfachheit zurückführt, welche Körpern von minder complicirter Zusammensetzung zukommt.

Unter den zahlreichen und merkwürdigen Verbindungen, welche verschiedene Agentien mit dem Naphthalin eingehen, wenn sie damit in Berührung gebracht werden, hat Eine ganz besonders meine Aufmerksamkeit in Anspruch genommen, wegen einer kleinen Meinungsverschiedenheit, welche zwischen Herrn *Liebig* und mir in Betreff des Oeles des ölbildenden Gases obwaltet.

In Folge von Versuchen, welche mir als entscheidend erschienen waren, habe ich angenommen, dass das Oel des ölbildenden Gases gleiche Volume Chlor und Einfachkohlenwasserstoff enthält. Herr *Liebig*, welcher in Betreff des Chlors und des Kohlenstoffes mit mir übereinstimmt, fand $\frac{1}{16}$ Wasserstoff weniger; derselbe gesteht aber übrigens mit einer Freimüthigkeit, welche dem Talente zur Ehre gereicht, dass in einer Analyse dieser Art die Veranlassungen zum Irrthume, die zwischen unseren Resultaten obwaltende Verschiedenheit überwiegen.

Ich trage meiner Seits kein Bedenken einzugestehen, dass ich den Gegenstand einer neuen Untersuchung werth halte, habe aber geglaubt, dass bei dem gegenwärtigen Stande der Dinge von einem genauem Studium des Chlornaphthalins mehr zu hoffen sey, als von dem des gedachten Oeles selbst. Seine Beschaffenheit ist zu einer genauen Untersuchung besser geeignet.

Naphthalin mit Chlor in Berührung gebracht, wird flüssig, indem es sich damit verbindet; bald aber erstarrt die Masse von Neuem, und man erhält eine eigenthümliche Zusammensetzung, welche bei der Destillation und bei der Einwirkung von Alkalien Erscheinungen darbietet, deren gründliche Untersuchung der Gegenstand einer spätern Arbeit seyn wird. Die Gegenwirkung ist von Salzsäureentwickelung begleitet.

Der Analyse unterworfen hat mir diese Verbindung geliefert:

		berechnet.
Wasserstoff	3,12	2,94
Kohlenstoff	44,69	45,00
Chlor	52,19	52,06
	100,00	100,00

Die Berechnung ist mit Zugrundelegung der Formel $Cl + C^{10} H^4$, welche 2 Vol. Chlor und 1 Vol. Naphthalin entspricht, geschehen. In Bezug auf den Kohlenwasserstoff, welcher das Radical der Verbindung darstellt, enthält dieselbe also doppelt so viel Chlor, als das Oel des ölbildenden Gases.

Verbindet sich das Chlor mit dem Naphthalin oder mit einer auf Kosten desselben entstandenen Verbindung von geringerm Wasserstoffgehalte? In Betracht, dass in dem Naphthalin der Kohlenstoff sich zum Wasserstoff wie 5 At. des erstern zu 2 At. des letztern verhält, und dass sich dieses Verhältniss in dem Chlornaphthalin wiederfindet, wird man wohl geneigt seyn, anzunehmen, dass das Naphthalin ohne Veränderung in diese Chlorverbindung eingeht, wiewohl die bei deren Bildung stattfindende Salzsäureentwickelung diesen Punct etwas zweifelhaft macht. Nach der erstern Hypothese würde uns diese Analyse einen neuen Weg zur Berechnung des Atomgewichtes des Naphthalins eröffnen. Es würde 1621,6 betragen, während die berechnete Dichtigkeit es zu 1630 angiebt. Dieses Zusammentreffen würde gleichzeitig das Atomgewicht des Naphthalins und die Folgerungen, welche ich aus meinen Untersuchungen über das Oel des ölbildenden Gases ziehen zu müssen glaubte, bestätigen.

Indess, um jeder Irrung vorzubeugen, wiederhole ich, dass die Analyse dieser Flüssigkeit noch eine Zeitlang wird problematisch bleiben können, denn in Betreff der obwaltenden Schwierigkeit stimmen wir, Herr *Liebig* und ich, dahin überein, dass die bekannten Analysirmethoden unzulänglich sind. Dieses Geständniss legen wir beide im Interesse der Wahrheit und unabhängig von Freundschaft, welche uns verbindet, ab.

Das Naphthalin ist demnach eine Zusammensetzung, *welche man durch* 10 Vol. Kohlenstoff und 4 Wasserstoff

darstellen muss, die Einschränkungen zugestanden, welche die über das Atomgewicht des Kohlenstoffes herrschende kleine Ungewissheit nöthig macht, welche auf die Berechnung dieser Verbindungen einen ziemlich grossen Einfluss ausübt.

Herr *Laurent* hat gezeigt, dass das Naphthalin fertig gebildet in dem Steinkohlentheer existirt, dass es aber darin in einem Oel aufgelöst, oder vielmehr in einem Verbindungszustand enthalten ist, woraus es nur schwierig und selbst gar nicht unmittelbar abgeschieden werden kann. Nur durch langes Aussetzen des Theers an die Luft, deren Sauerstoff ohne Zweifel absorbirt wird, wird es leicht das Naphthalin auszuziehn. Man erhält dasselbe Resultat durch Behandlung des Theers, sowie des daraus durch Destillation, unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlor, gewonnenen Oels. Es wird viel Salzsäure erzeugt und die Ausscheidung des Naphthalins geht dann leicht vor sich. Aus dem Ganzen seiner Versuche ist Herr *Laurent* geneigt zu schliessen, dass das Naphthalin wohl fertig gebildet, aber verbunden in der Steinkohle vorhanden seyn könnte *).

Herr *Reichenbach* hat aus seinen eignen Untersuchungen einen ganz entgegengesetzten Schluss gezogen; man erkennt aber bei der Prüfung seiner Arbeit, dass die meisten der von ihm erhaltenen Resultate einer Revision bedürfen, da ihm die Mittel zur Entdeckung der Gegenwart des Naphthalins in den, von ihm vergebens darauf geprüften, öligen Flüssigkeiten unbekannt waren **).

---

*) In der Abhandlung des Herrn *Laurent*, wovon B. IV. S. 86 ein kurzer Auszug mitgetheilt worden ist, findet sich kein directer Versuch, aus welchem die Richtigkeit einer solchen Annahme nur mit einiger Wahrscheinlichkeit hervorginge. *D. U.*

**) Diese von Herrn *Laurent* angewandten Mitteln beschränken sich auf eine bis zu — 10° geführte Erkältung des Theeröles; denn unmöglich können mächtige Agentien, wie Sauerstoff und Chlor, als einfache Entlarvungsmittel angesehen werden. Wie wenig übrigens die Erfahrungen des Herrn *Laurent* den Folgerungen von *Reichenbach* entgegenstehen, ergiebt sich bei einer einfachen Vergleichung der beiderseitigen Denkschriften bald. D. U.

Die Frage über die Präexistenz des Naphthalins in der Steinkohle kann in absolutem Sinne nur schwierig gelöst werden, sie ist aber von so hohem geologischen Interesse, dass man mir es wohl nachsehen wird, mich einen Augenblick dabei aufgehalten zu haben, besonders wenn man die Analogie zugeben will, welche wie mir scheint, zwischen dem Naphthalin und den neuen Substanzen, deren Charaktere ich nachstehends angeben will, vorhanden ist.

II. Paranaphthalin.

Die Eine dieser Substanzen, welche ich vorläufig mit dem Namen *Paranaphthalin* bezeichne, ist ein Product, welches das Naphthalin in dem Steinkohlentheere begleitet, und daraus von Herrn *Laurent* und mir ausgezogen worden ist. Wir haben es gemeinschaftlich analysirt und erforscht.

Um einen genauen Begriff von den Erscheinungen zu geben, welche die Destillation des Steinkohlentheeres begleiten, würden Kenntnisse erforderlich seyn, von deren Besitz die organische Chemie noch weit entfernt ist. Wir werden davon hier nur so viel berichten, als erforderlich ist, um den Versuch mit Erfolg wiederholen zu können.

Die Destillation des Steinkohlentheeres kann in vier wohl unterschiedene Zeiträume abgetheilt werden.

Das erste Product ist eine ölige Substanz, welche viel reines Naphthalin liefert.

Das zweite Product ist ebenfalls ölig, aber es liefert gleichzeitig Naphthalin und Paranaphthalin, welche sich beide mittelst Alkohols von einander trennen lassen.

Das dritte Product ist zähe. Es enthält, so zu sagen, nur Paranaphthalin, von einer kleberigen Substanz begleitet, welche dessen Reinigung sehr erschwert.

Das vierte und letzte Product endlich unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur darin, dass es von jener röthlich- oder orangengelben Substanz begleitet ist, welche zu Ende aller Destillationen dieser Art auftritt.

Um das Paranaphthalin aus dem zweiten dieser Producte auszuziehen, reicht es hin dasselbe bis zu — 10° zu erkalten. Das Paranaphthalin lagert sich in krystalli-

nischen Körnern ab; man giesst das Ganze auf Leinwand, presst es aus und behandelt es dann mit Alkohol, welcher die rückständige ölige Substanz und das Naphthalin auflöst, das Paranaphthalin aber fast ganz zurückläst.

Man unterwirft es zwei oder drei Destillationen und erhält es dann sehr rein.

Das dritte und vierte Product erfordern eine verschiedene Behandlung. Man löst das Ganze in der möglichst geringsten Menge Terpentinöl und setzt die Lösung einer Kälte von — 10° aus *). Das Paranaphthalin krystallisirt und kann leicht mittelst eines Seihetuchs abgeschieden werden. Es wird ausgepresst, mit Alkohol gewaschen und dann durch angemessene Destillationen gereinigt.

In diesem gereinigten Zustande schmilzt das Paranaphthalin erst bei 180°, während das Naphthalin schon bei 79° in Fluss kommt. Es siedet bei einer Temperatur über 300°; Naphthalin schon bei 212°.

Demungeachtet erleidet das Paranaphthalin bei der Destillation keine Veränderung; wenigstens vermindert sich das Volum des kohligen Rückstandes, welchen es bei jeder Destillation hinterlässt, endlich bis zu dem Puncte, dass er fast unwägbar wird. Es sublimirt leicht, ohne vorher zu schmelzen, und verdichtet sich in blätterige Krystalle von unbestimmbarer Form.

Das Paranaphthalin ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, selbst in siedendem, aus welchem es sich in Flocken niederschlägt. Durch letzteres unterscheidet es sich sehr leicht vom Naphthalin, welches sich reichlich in kochendem Alkohol löst und sich daraus in voluminosen Krystallen abscheidet. Terpentinöl ist das beste Lösungsmittel dieser Substanz.

Concentrirte Schwefelsäure, warm mit Paranaphthalin in Berührung gesetzt, löst es auf und nimmt eine schmutzig

*) Die vorläufige Auflösung des Paranaphthalins in Terpentinöl geschieht, um die Krystallisation desselben in harten Körnern zu befördern; ohne diese Vorsicht würde es unmöglich seyn, es durch Auspressen von der beigemengten öligen Substanz zu scheiden. D. V.

grüne Farbe an, welche wahrscheinlich von geringen Spuren orangengelber Substanz, welche das Paranaphthalin stets begleitet, herrührt. Da diese gelbe Substanz die Säure gelb färbt, so wäre es wohl möglich, dass das Paranaphthalin an und für sich die Schwefelsäure blau färbe.

Salpetersäure wirkt in bemerkenswerther Weise auf das Paranaphthalin ein; sie greift es an unter Entwickelung reichlicher salpetrigsaurer Dämpfe, und hinterlässt einen Rückstand, welcher zum Theil in Nadeln ohne regelmässiger Form sublimirt.

Die Analyse des Paranaphthalins ist sehr oft angestellt worden, auch haben wir uns bemüht, nach bereits vorgenommener Analyse, dasselbe durch wiederholte Destillation zu reinigen, um zu sehen, ob seine Zusammensetzung dadurch eine Veränderung erleiden würde. Nachstehende sind die übereinstimmenden Resultate aus vier Analysen, welche sich gar nicht von den Analysen des Naphthalins unterscheiden, oder sich wenigstens durch keine andere Formel darstellen lassen, als diejenige ist, welche letzterm zuzukommen scheint.

	Substanz.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,400	1,350	0,215
II.	0,400	1,355	0,210
III.	0,400	1,356	0,229

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	93,38	93,73	93,80
Wasserstoff	5,96	5,82	6,37
	99,34	99,55	100,17

In der vierten Analyse wurde die Menge der verwandten Substanz nicht bestimmt. Es wurden erhalten 1,335 Kohlensäure und 0,222 Wasser. Diess giebt

Kohlenstoff . .	93,8
Wasserstoff . .	6,2
	100,0

Diesen Zahlen zufolge finden sich Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse von 5 Atomen zu 2,02, d. h. in dem Verhältnisse von 5 : 2, wie im Naphthalin, verbunden.

Um die Geschichte des Paranaphthalins zu vervollständigen, wäre es nothwendig gewesen, sein Atomgewicht und die Dichtigkeit seines Dampfes zu bestimmen; aber die Menge, welche wir uns bis jetzt davon haben verschaffen können, hat noch nicht erlaubt, dass wir uns mit der Bestimmung des Atomgewichtes beschäftigen konnten. Auf die Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes haben wir indess einiges Gewicht gelegt.

Da das Paranaphthalin erst jenseits des Siedpunctes des Quecksilbers zum Sieden kommt, so bot der Versuch einige Schwierigkeiten dar. Es war nothwendig, sich des Luftthermometers zu bedienen, und man konnte fürchten, die Temperatur zu viel oder zu wenig zu steigern. Der Ballon, welcher den Dampf einschloss, wurde erst, nachdem dessen Entweichung völlig aufgehört hatte, verschlossen. Nachstehendes sind die Resultate:

Gewicht des Dampfes . . .	0,677 Gr.
Capacität des Ballons . .	180 Kub. Cent.
Barometer	0,751^{m}
Thermometer	12,5°
Luftthermometer Quecksilberhöhe	0,116^{m}
Zurückgetretenes Quecksilber . .	28,835
Gesammtmenge des Quecksilbers .	62,520

Die Temperatur war bis zu + 450° C. gesteigert worden; auf 0° und 0,76 reducirt, würde das Gewicht eines Liters Paranaphthalin 8,758 betragen, mithin die Dichtigkeit seines Dampfes = 6,741 seyn. Nimmt man nun

15 Vol. Kohlenstoff . .	6,3195
6 „ Wasserstoff . .	0,4128
so erhält man	6,7323

eine Zahl, welche mit der vorhergehenden zusammenfällt.

Das Paranaphthalin wäre also isomerisch mit dem Naphthalin; drei Volume des letztern würden aber nur zweien des erstern entsprechen.

Diese Verdichtung steht in Uebereinstiminung mit der Verschiedenheit, welche in der Flüchtigkeit beider Körper obwaltet. Das minder schmelzbare und minder flüchtige Paranaphthalin befindet sich in einem verdichte-

tern Zustand als das Naphthalin, oder mit anderen Worten, es besitzt einen dichtern Dampf. Dieses Verhältniss ist, bis auf einige Ausnahmen, allgemein genug, um auf eine neue Anwendung desselben aufmerksam machen zu können.

Das Paranaphthalin und das Naphthalin, das gewöhnliche Kohlenwasserstoff und das von Herrn *Faraday* entdeckte, sind bis dahin noch die einzigen isomerischen flüchtigen Substanzen, deren Dichtigkeitn im Dampfzustande verglichen worden sind.

Diese beiden Fälle von Isomerie bieten eine Eigenthümlichkeit dar, welche sich wohl späterhin als ein der allgemeinsten Charaktere der Isomerie zu erkennen geben könnte. So ist in dem Kohlenwasserstoffe von *Faraday* die Verdichtung doppelt so gross, als in dem gewöhnlichen Kohlenwasserstoffe, d. h. da sich in beiden die Molecüle des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in demselben Verhältnisse befinden, so sind davon in dem einen doppelt so viel als in dem andern enthalten. Dieser Umstand reicht hin, um den Unterschied zwischen beiden Körpern zu erklären.

In dem Paranaphthalin würden innerhalb desselben Volums anderthalbmal mehr Molecülen von Kohlenstoff und Wasserstoff, als in dem Naphthalin, enthalten seyn, wodurch sich zur Genüge erklären liesse, wie beide Körper, ungeachtet ihrer ähnlichen Zusammensetzung, doch specifisch verschiedene Eigenschaften besitzen können.

III. *Idrialin.*

Die dritte Substanz, deren Charaktere ich eben beschreiben will, ist bereits den Mineralogen bekannt aus einer Anzeige des Herrn *Payssé*. In der Beschreibung, welche dieser Chemiker von den verschiedenen Mineralien aus der Quecksilbergrube zu Idria giebt, bezeichnet er auch eins, welches die Eigenschaft besitzt, beim Erwärmen eine Menge krystallinischer Flitterchen zu liefern. Dieses zu Idria wahrscheinlich ziemlich häufige Mineral, ist in den

Pariser Sammlungen sehr selten, so dass ich in der reichen Sammlung der Bergwerksschule, deren Durchsuchung mir erlaubt wurde, nicht ein Stück davon habe finden können. Der *Jardin du Roi* besass nur ein Stück, von dem sich nur unzureichende Bruchstücke abtrennen liessen. Endlich war ich glücklich genug, in der Sammlung der polytechnischen Schule zwei Stufen zu finden, welche mich in den Stand setzten, einige Versuche anzustellen, deren Vervollständigung begünstigteren Chemikern überlassen bleibt.

Die drei Stücke, welche mir zu Gebote standen, unterschieden sich im Ansehen wenig. Mit Ausnahme ihrer bräunlichen Farbe, erscheinen sie ganz wie Steinkohle. Das eine enthielt gar kein Quecksilber, die beiden anderen nur Spuren. In einer an beiden Enden offenen Glasröhre etwas erhitzt, kamen sie alle drei in Fluss und entwickelten einen krystallinischen Staub in sehr reichlicher Menge, welcher so leicht war, dass er in der Luft weit umher flog. Gesammelt stellt dieser Staub farblose Blättchen von unbestimmbarer Form und äusserster Leichtigkeit dar. Es ist dieses der neue Kohlenwasserstoff, welchen ich mit dem Namen *Idrialin* bezeichne, um jede bedeutsame Benennung zu vermeiden, die später eine Aenderung erleiden könnte.

Um das Idrialin zu erhalten, sind ganz besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig, denn es verflüchtigt sich nicht ohne Zersetzung, wie Naphthalin und Paranaphthalin. Im luftleeren Raum eben so, wie in einem Luftstrom, ist seine Verflüchtigung von Zersetzung begleitet. Die Art, wie ich es ausziehe, ist folgende.

Das zerklopfte Mineral wird in eine tubulirte Retorte gethan, deren Hals sich in einer fast verticalen Stellung befindet, und in eine lange und enge Proberöhre taucht. Man leitet durch erstere einen Strom von Kohlensäuregas, und erwärmt sie nach und nach. Das Mineral kommt in Fluss, siedet, entwickelt zuerst Quecksilberdämpfe und bald darauf Idrialin in Menge. Bei Fortdauer der Operation bis zum Schmelzen der Retorte, währt die Entwickelung dieses Productes bis zum Ende fort, ohne dass die mindesten Spuren *von Wasser*, Bitumen oder Oel zum Vorschein kommen.

Um das Idrialin von dem Quecksilber zu trennen, welches den Flocken desselben beigemengt ist, löst man es in reines siedendes Terpentinöl. Während des Erkaltens lagert sich das Idrialin so schnell ab, dass die Flüssigkeit fast augenblicklich gesteht. Man trennt es durch Filtriren und Auspressen zwischen doppeltem Josephpapier.

Wie man sieht, so ist das Idrialin eine flüchtige Substanz, deren Verflüchtigung nicht ohne Veränderung vor sich geht. Versucht man es zu destilliren, so verliert man dabei mindestens $\frac{9}{10}$, sogar wenn man im leeren Raum, oder innerhalb eines Stromes von Kohlensäure, operirt. Es ist schmelzbar, aber bei einer so hohen Temperatur, dass man es kaum, ohne dass es eine Veränderung erleidet, dahin bringen kann.

Das Idrialin ist nicht in Wasser löslich, selbst nicht in der Siedehitze. Siedender Alkohol und Aether lösen es kaum auf. Das einzige Lösungsmittel, welches ich kenne, ist Terpentinöl, und zwar auch nur kochendes; beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder ab.

Diese verschiedenen Charaktere würden schon hinreichen, um das Idrialin von allen bekannten Kohlenwasserstoffverbindungen zu unterscheiden; ausserdem ist aber die Gegenwirkung, welche Schwefelsäure darauf ausübt, noch so bemerkenswerth, dass sie zur Entdeckung auch der geringsten Spuren desselben dienen kann. Erwärmt man nämlich Idrialin mit Schwefelsäure, so wird es aufgelöst, und die Säure nimmt eine schöne blaue Farbe an, welche der vom schwefelsauren Indig ähnlich ist.

Das Idrialin, welches ich besass, betrug so wenig, dass ich nur eine sehr geringe Menge zur Analyse verwenden konnte; gleichwohl hege ich gar keinen Zweifel, dass es eine von Sauerstoff und Stickstoff vollkommen freie Kohlenwasserstoffverbindung ist. Nachdem ich mich hiervon vollkommen überzeugt hatte, stellte ich einen analytischen Versuch an, wobei ich die grösste Sorgfalt auf die Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure verwandte. Ich erhielt diese Producte in dem Verhältnisse von 0,080 des erstern auf 0,594 der letztern; diess giebt:

Kohlenstoff	164,35	94,9
Wasserstoff	8,88	5,1
	173,23	100,0

Das Idrialin würde demnach einer Zusammensetzung aus 3 At. Kohlenstoff und 1 At. Wasserstoff entsprechen *).

Die Leichtigkeit, mit welcher das Idrialin sich aus dem Quecksilbererz, worin es enhalten ist, entbindet, musste zu der Annahme führen, dass es darin fertig gebildet vorhanden sey. Auch wird diese Vermuthung durch den Umstand bestärkt, dass es sich allein, rein, ohne Wasser, Theer, Oel und andere Gase, mit Ausnahme einer geringen Menge Schwefelwasserstoffgases, welches von zersetztem Schwefelquecksilber herrührt, daraus entwickelt. Da mir indess die völlige Aufklärung dieser Frage sehr am Herzen lag, so unternahm ich folgende Versuche, welche von gutem Erfolge waren.

Siedendes Terpentinöl nimmt etwas aus dem gepulverten Mineral auf, denn es hinterlässt nach dem Verdampfen Krystalle, welche dem des Idrialins ähnlich sind. Selbst siedender Alkohol löst etwas Idrialin aus dem gepulverten Mineral auf, wenn er sich damit in Berührung befindet.

Um dieses darzuthun ist es hinreichend, den Alkohol zu filtriren und zu verdampfen; es bleiben einige perlmutterartige Flitterchen zurück, welche mit kaltem Wasser gewaschen und mit erhitzter Schwefelsäure in Berührung gesetzt, derselben augenblicklich die schöne blaue Farbe ertheilen, die das Idrialin mit dieser Säure erzeugt.

Ohne Zweifel verhält sich Aether in gleicher Weise; ich musste aber das Wenige, was mir von dem Minerale noch übrig war, aufbewahren, damit die Herrn Commissäre der Akademie diesen entscheidenden Versuch wiederholen konnten.

Das Gesammte dieser Resultate macht die Präexistenz

---

*) d. h. $C^3 H^2$ mit Zugrundelegung der Mischungsgewichte von *Berzelius*, was mit der von *Oppermann* gefundenen Zusammensetzung des Naphthalins übereinstimmt. *D. U.*

des Idrialins in dem Minerale von Idria so wahrscheinlich, dass mir jetzt mehr als jemals die Gegenwart des Naphthalins selbst in der Steinkohle möglich erscheint.

Die Versuche des Herrn *Reichenbach* können diesen Gesichtspunct nicht entkräften. Er gründet seine Behauptung besonders auf die von ihm beobachtete Erzeugung von Napthalin bei Destillation verschiedener gewöhnlicher vegetabilischer Substanzen. Indess könnte es doch wohl möglich seyn, dass das Naphthalin, ohne Bestandtheil der Pflanzen zu seyn, aus den sich die Steinkohle erzeugte, unter den geologischen Einflüssen, welche jene Pflanzen diesen Zustand versetzten, aus ihnen hervorgegangen wäre.

Ich zweifele nicht, dass die Geologen einstens nützliche Folgerungen hieraus ziehen werden, um aus dem Daseyn dieser so mannigfaltigen und so unterschiedlich verdichteten Kohlenwasserstoffverbindungen, welche in den verschiedenen Terrains gleichsam als Nonien, deren Geradleiter nur noch aufgefunden werden muss, niedergelegt zu seyn scheinen, den Druck und die ursprüngliche Temperatur der verschiedenen bituminösen Producte zu bestimmen. Vielleicht werden die in diesem ersten Theile niedergelegten Versuche, so wie auch diejenigen, welche die Fortsetzung meiner Denkschrift enthalten wird, einiges Licht auf diesen Gegenstand werfen, welcher bald ein allgemeines Interesse erlangen dürfte.

---

2. *Notiz über verschiedene Verbindungen des Kohlenwasserstoffes,*

von

D u m a s *).

Ich habe vor einigen Jahren, in Verbindung mit Herrn *Boullay*, eine Arbeit über die Aetherarten publicirt, deren Haupttresultate zum Zwecke hatten, den Einfachkohlen-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* XLVIII. S. 430. ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

wasserstoff als eine Base, welche fähig sey, sich mit Wasser und Säuren zu verbinden, darzustellen. Diese Resultate haben einige Einwürfe erfahren, nicht sowohl in Bezug auf die Thatsachen selbst, als vielmehr in Hinsicht auf die allgemeine Theorie, nach welcher sie zusammengestellt waren. Nun will ich aber, durch ein neues Beispiel, diesen Gesetzen Bestätigung und noch mehr Ausdehnung verschaffen.

In dem künstlichen Kampher hat Herr *Oppermann* einen neuen Kohlenwasserstoff entdeckt. Ein Volum dieses Körpers, welchen ich mit dem Namen *Camphogen* bezeichne, enhält 10 Vol. Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff.

Ein Vol. Camphogen und ein halbes Volum Wasserdampf erzeugen Terpentinöl*), welche Verbindung demnach dem gewöhnlichen Aether entspricht.

Ein Vol. Camphogen und $\frac{1}{2}$ Vol. Chlorwasserstoffsäure erzeugen den künstlichen Kampher, welcher sich hierdurch dem Chlorwasserstoffäther anschliesst.

Das Camphogen ist fähig, sich in mehreren Verhältnissen mit dem Sauerstoffe zu verbinden.

Ein Volum Camphogen erzeugt durch Verbindung mit einem halben Vol. Sauerstoff den gewöhnlichen Kampher, eine in Bezug auf die Art der Verbindung der Elemente dem Stickstoffoxydul ähnliche Zusammensetzung.

Der gewöhnliche Kampher ist eine Base.

Ein Volum gewöhnlichen Kamphers und ein Volum Chlorwasserstoffsäure erzeugen ein neutrales Kampher-Hydrochlorat.

Vier Vol. gewöhnlichen Kamphers und ein Verhältniss Salpetersäure bilden das *Kampheröl* der älteren Chemiker, den wasserleeren salpetersauren Kampher.

Schwefelsäure erzeugt durch Einwirkung auf den Kampher zusammengesetztere Producte.

Chlor übt eine starke Gegenwirkung auf den Kampher aus, ich habe aber bis dahin die Beschaffenheit der daraus entstehenden Producte noch nicht erforschen können.

---

*) Vergleiche die nachfolgende Abhandluug.

Zwei Volume Camphogen und 5 Vol. Sauerstoff erzeugen die Kamphersäure.

Diese Bestimmungen würden eine etwas andere Form erhalten, wenn die Analysen der Herren *Liebig* und *Oppermann* den meinigen vorgezogen werden müssten. Bei Untersuchungen von so subtiler Beschaffenheit ist es indess schwer, ein Urtheil zu fällen. Jenen Analysen zufolge würde der von mir Camphogen genannte Körper aus 12 Vol. Kohlenstoff und 9 Vol. Wasserstoff zusammengesetzt seyn. Das *Cholesterin* wäre in diesem Fall ein Hydrat dieses Körpers; die *Caprin*- und *Caproïnsäure* wären dem Stickstoffoxyd und der salpeterigen Säure analoge Zusammensetzungen. Wenn ich mich nicht geirrt habe, so werden diese Körper zu einer neuen, der des Camphogens ähnlichen Reihe gehören.

Diese Bestimmungen reichen hin, um zu zeigen, dass der Augenblick nicht mehr fern ist, wo der grössere Theil der organischen Substanzen sich nach denselben Grundsätzen wie die Mineralchemie wird systematisiren lassen.

---

3. *Denkschrift über die dem Kampher verwandten vegetabilischen Substanzen und über einige ätherische Oele,*

von

D u m a s *).

Die Familie der ätherischen Oele zerfällt in mehrere Gruppen. Die erste schliesst solche Oele ein, deren Bestandtheile nur Kohlenstoff und Wasserstoff sind, wie z. B. Citronöl, Terpentinöl, Naphtha. Die zweite Gruppe umfasst die Sauerstoff haltigen Oele, wie Kampher, Anisöl u. m. a. Die dritte endlich enthält solche, in deren Zusammensetzung ein neues Element eingeht, wie das Senf-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. L. S. 225 u. ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

öl, welches Schwefel, das Bittermandelöl, welches Stickstoff enthält.

Die Verwandtschaft der ätherischen Oele mit den Kohlenwasserstoffverbindungen, deren allgemeine Untersuchung ich unternommen habe, hat mir Veranlassung gegeben, diejenigen von diesen Oelen einer Analyse zu unterwerfen, von denen wegen ihrer bestimmten Charaktere absolute Resultate zu erwarten sind. Diess ist das einzige Mittel, dessen man sich gegenwärtig zur Aufklärung dieses Theiles der organischen Chemie bedienen darf; denn was die allgemeine Zusammensetzung der ätherischen Oele anlangt, so reichen die bekannten Thatsachen hin, um zu zeigen, dass es sehr wasserstoff- und kohlenstoffreiche Körper sind.

Diese Denkschrift ist der Untersuchung der krystallisirbaren ätherischen Oelen gewidmet. Meine Versuche haben zum Gegenstand den gewöhnlichen Kampher, das starre Anisöl und das krystallisirte Münzöl. Man verschafft sich diese Körper viel leichter, als die anderen ähnlichen; auch hatte ich bei deren Auswahl zur Absicht, vorerst eine genaue Geschichte derselben zu geben, um das Studium der analogen Zusammensetzungen zu erleichtern, welche nur zufällig und in geringer Menge erhalten werden können.

Der *Kampher* ist bereits von verschiedenen Chemikern analysirt worden, unter denen man Herrn *Liebig* hervorheben muss, dessen Talente und Genauigkeit bekannt sind. Da zwischen seiner Analyse und der meinigen ein Unterschied obwaltete, welcher zwar gering, aber demungeachtet gross genug ist, um eine Aenderung in der Formel des Kamphers zu bedingen, so wurde ich veranlasst, die Genauigkeit meiner Resultate in Zweifel zu ziehen. Sobald die Analyse des Herrn *Liebig* bekannt wurde, fing ich die meinige von Neuem an, und liess sie durch Herrn *Jacquelin* und *Laurent*, zwei meiner, in dieser Art von Analysen sehr geübten, Schüler, wiederholen. Meine Resultate waren ihnen unbekannt, doch stimmten sie in ihren verschiedenen Versuchen mit mir überein.

Weil ich andererseits befürchtete, dass der gewöhnliche Kampher, so wie er im Handel vorkommt, auf irgend eine Art verfälscht worden seyn könnte, so beobachtete ich die Vorsicht, aus dem Mittelpunct eines schönen Kampherbrodtes sehr grosse isolirte Krystalle auszuwählen. Ich unterwarf sie der Analyse, und erhielt stets dieselben Zahlen.

Es geht aus diesen verschiedenen Versuchen hervor, das der Campher etwas weniger Kohlenstoff und etwas mehr Wasserstoff enthält, als Herr *Liebig* aufgefunden hat. Die Ergebnisse der Analysen waren folgende:

	Kampher.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,400	1,135	0,373
II.	0,400	1,158	0,380
III.	0,400	1,135	0,365
IV.	0,439	„	0,412
V.	0,406	1,167	0,383

Diese Resultate auf 100 Theile berechnet, würden geben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	78,51	80,10	78,51	„	79,50
Wasserstoff	10,35	10,52	10,12	10,41	10,46
Sauerstoff	11,14	9,38	11,37	„	10,04
Kampher	100,00	100,00	100,00	„	100,00

Berechnet man die Zusammensetzung des Kamphers nach der Formel

$$C^{10}\ H^{8}\ O^{\frac{1}{2}}\ (C^{5}\ H^{8}\ O^{\frac{1}{2}})$$

so erhält man

C^{10}	382,6	79,28
H^{8}	50,0	10,36
$O^{\frac{1}{2}}$	50,0	10,36
	482,6	100,00

Was mit dem Resultate des Versuches so weit übereinstimmt, als man bei einer Analyse dieser Art erwarten kann; denn der Kampher ist eine Substanz, welche nur schwierig verbrennt.

Wenn über die Deutung dieser Ziffern noch einiger Zweifel herrschen könnte, so scheint mir die Untersuchung der Eigenschaften des Kamphers vollkommen geeignet, um alle Zweifel zu heben.

Ich habe die Dichtigkeit des Kampherdampfes bestimmt. Die Ergebnisse des Versuches sind folgende:

Gewicht des mit Luft erfüllten Ballons	55,443 Gr.
„ des mit Dampf erfüllten Ballons	56,174 „
Druck	0,7667m
Temperatur des Dampfes	230° *)
Capacität des Ballons	273 K.C.M.
Temperatur der Luft	15°

Hieraus ergiebt sich das Gewicht eines Liters Kampherdampf = 7,103, dessen Dichtigkeit also = 5,468.

Zufolge seiner Analyse würde sich der Kampher darstellen lassen durch 1 Vol. Camphogen und ½ Vol. Sauerstoff, und die Dichtigkeit seines Dampfes

1 Vol. Camphogen	4,7634
½ „ Sauerstoff	0,5513
	5,3147

ergeben, welche Zahl zu wenig von der vorhergehenden abweicht, als dass die Zusammensetzung des Kamphers in anderer Weise ausgedrückt werden könnte.

Proust hatte die Gegenwart des Kamphers im Lavendöle, so wie auch im Oel einiger anderer Labiaten nachgewiesen. Die Chemiker, welche anfangs diese Thatsache hatten gelten lassen, haben sie neuerdings in Zweifel gezogen, nachdem man bemerkt hatte, dass alle wesentliche Oele kampherähnliche Krystalle zu liefern vermochten, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen waren.

Es lag mir sehr am Herzen, eine Vergleichung zwischen dem gewöhnlichen Kampher und dem Lavendelkampher, welcher sich in der Sammlung des *Collége de France* befindet, anzustellen. Seine Analyse lieferte mir für 0,400 der angewandten Substanz: 0,377 Wasser und 1,146 Kohlensäure, oder

Kohlenstoff	79,27
Wasserstoff	10,46
Sauerstoff	10,27
	100,00

---

*) am Quecksilberthermometer.

also genau dieselben Resultate, wie der gewöhnliche Kampher.

Obwohl die Versuche über den Körper, dem ich den Namen Camphogen gegeben habe, noch nicht beendigt sind, so ist es doch zum Verständniss der vorliegenden Arbeit nothwendig, dass ich einige Thatsachen aus jenen Versuchen über diese merkwürdige Substanz mittheile.

Es giebt einen Kohlenwasserstoff, bestehend aus 10 Vol. Kohlenstoff auf 8 Vol. Wasserstoff. Dieser Kohlenwasserstoff verbindet sich mit der Chlorwasserstoffsäure und erzeugt einen starren Aether, bestehend aus gleichen Volumen Säure und Base und bekannt unter dem Namen künstlicher Kampher.

Das Camphogen erzeugt durch Verbindung mit Sauerstoff, im Verhältnisse von 2 Vol. zu 5 Vol. des letztern, die Kamphersäure der Chemiker.

Es bildet noch viele andere neue oder bereits bekannte Verbindungen; die angeführten reichen aber hin, um darzuthun, dass das Camphogen, gleich wie das Cyan, die Eigenschaft besitzt, sich zu oxydiren, und dass ihm, wie dem ölbildenden Gase, die Charaktere einer Base zukommen, welche Säuren zu sättigen vermag.

Herr *Oppermann* hat das Camphogen aus dem künstlichen Kampher ausgeschieden, durch Zersetzung desselben mittelst Aetzkalkes. Dieses Verfahren ist langwierig und umständlich; es wird unnöthig gemacht durch die Resultate, welche ich sogleich darlegen will.

Nichts desto weniger ist dasselbe doch sehr merkwürdig und sehr belehrend, indem es zeigt, wie der Kohlenwasserstoff, welcher im künstlichen Kampher an Chlorwasserstoffsäure gebunden enthalten ist, daraus durch Basen, ohne Veränderung, ausgeschieden und dann von Neuem mit jener Säure, zur Wiedererzeugung von künstlichem Kampher, verbunden werden kann.

Diese Art von Analysen und Synthesen sind im organischen Reiche noch ziemlich selten, und es verdient diese *daher aufgezeichnet* zu werden.

Die Möglichkeit, das Camphogen in grossen Mengen und ohne Schwierigkeit zu erhalten, geht aus dem aufmerksamen Studium der verschiedenen im Handel vorkommenden Terpentinölsorten hervor.

Das *Terpentinöl* hat unter den Händen der verschiedenen Chemiker, welche dasselbe untersucht haben, so abweichende Resultate dargeboten, dass ich nicht glauben kann, dass ihre Abweichungen in Beobachtungsfehlern ihren Grund haben sollten. Ich bin vielmehr der Meinung, dass die Terpentinöle des Handels unter einander verschieden sind, wahrcheinlich je nach den verschiedenen harzigen Holzarten, welche dieselben lieferten.

So haben die Herrn *Saussure* und *Houton-Labillardière* keinen Sauerstoff im Terpentinöle gefunden, während dagegen die Herrn *Ure* und *Oppermann* 4 bis 5 Procent davon erhielten. Nicht minder abweichende Resultate erhielten andererseits die Chemiker, welche das Terpentinöl in künstlichen Kampher zu verwandeln suchten. Einige haben angegeben, dass das Oel ¼ seines Gewichtes Kampher liefert, andere ⅓ und noch andere die Hälfte. Herr *Thénard* endlich, welcher den Versuch mit besonderer Sorgfalt anstellte, fand, dass 100 Terpentinöl 110 Kampher liefern, welches Resultat nahe mit demjenigen übereinkommt, welches die Theorie ergiebt, die ich aus meinen eigenen Versuchen gefolgert habe.

In der That, ich habe keinen Sauerstoff im Terpentinöle gefunden; die Zusammensetzung desselben ist identisch mit der des Camphogens; endlich stimmt auch die Dichtigkeit seines Dampfes mit der Analyse überein. Hieraus geht hervor, dass 100 Theile eines solchen Oeles 120 Theile künstlichen Kamphers liefern müssten.

Das Terpentinöl, welches ich analysirt habe, war dreimal vorsichtig destillirt worden, und hatte mehrere Tage über geschmolzenem Chlorcalcium gestanden. Es war farblos und verdampfte ohne Rückstand. Mit Kalium mehrere Tage lang in Berührung gesetzt, lieferte es kein Gas, es wurden nur einige braune Flocken gebildet, und das Kalium blieb fast gänzlich unverändert.

9,398 Terpentinöl lieferten 1,272 Kohlensäure und
5 Wasser; diess giebt

88,4	Kohlenstoff
11,6	Wasserstoff
100,0	

Ein Resultat, welches mit der Zusammensetzung des
phogens übereinstimmt. In der That enthält dieses:

10 At.	Kohlenstoff	382,6	88,5
8 „	Wasserstoff	50,0	11,5
		432,6	100,0

Der Dampf des Oels hat sich bei mehreren Bestimngen stets = 4,765 oder 4,764 gezeigt, was mit der Anae gut im Einklange steht; denn

10 Vol.	Kohlendampf	4,213
8 „	Wasserstoffgas	0,550
		4,763.

Unter den Terpentinölarten giebt es also eine, wahreinlich diejenige, welche man aus Savoien und einigen genden der Schweitz erhält, deren Zusammensetzung jenigen des Camphogens entspricht.

Das in Deutschland und England analysirte Oel war ie Zweifel andern Ursprungs *).

Nachdem also die Existenz einer Zusammensetzung 10 Vol. Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff, zu einem zigen verdichtet, bewiesen ist, sieht man, dass der

*) *Oppermann's* Analyse hat für die Zusammensetzung des Terpentinöls C^{30} H^{51} O^{1} oder in 100 Theilen

Kohlenstoff	84,5923
Wasserstoff	11,7349
Sauerstoff	3,6728

ergeben; für die Zusammensetzung des sogenannten *Camphogens* erhielt er C^2 H^3 oder in 100 Theilen

Kohlenstoff	88,48
Wasserstoff	11,52.

In den Angaben von *Dumas* ist die Zahl des Kohlenstoffs bekanntlich = 38,26 d. h. halb so gross als nach *Berzelius* gesetzt. d. U.

gewöhnliche Kampher als ein Oxyd dieses Körpers betrachtet werden kann.

Ein Vol. Camphogen und $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff würden den gewöhnlichen Kampher erzeugen*). Dieses Resultat wird zwar nicht eher ausser Zweifel gesetzt seyn, als bis man im Stande gewesen seyn wird, Terpentinöl in gewöhnlichen Kampher zu verwandeln. Aber diese Analysen und diese Beziehungen deuten doch auf den Weg hin, den man, um dahin zu gelangen, einschlagen muss.

Ich gehe nun zur Untersuchung zweier anderer Körper über, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Kampher darbieten, ich werde zeigen, dass ihre Zusammensetzung sich demselben im höchsten Grade nähert.

---

*) Ein At. Kampher = C^{10} (^{20}) H^{16} O würde sich demnach durch Aufnahme von 4 At. Sauerstoff in 1 At. Kamphersäure = C^{10} H^{16} O^{5} verwandeln, und die sonderbare Erscheinung, worauf *Liebig* aufmerksam macht, (N. Jahrb. IV. S. 130) würde sonach verschwinden. *D. U.* — Indessen liesse sich diese Erscheinung auch, bei Zugrundelegung der von *Liebig* bestimmten Formeln C^{12} H^{18} O^{5} für den Kampher und C^{10} H^{15} O^{5} für die Kamphersäure, so wie der von *Oppermann* bestimmten C^{2} H^{3} für das Kamphogen im Terpentinöl-Kampher, als die richtigeren, noch auf eine andere interessante Weise erklären; indem man dann den Kampher nämlich betrachten könnte als $\frac{1}{5}$ kamphersaures Kamphogen = C^{2} H^{3} O + C^{10} H^{15}, in Uebereinstimmung mit der Sättigungscapacität der Kamphersäure. Das Fünffache des *Oppermann*'schen Kamphogens wurde demnach 1 M.G. desselben entsprechen. Der Kampher würde sonach keine Base seyn, wie *Dumas* angiebt, sondern ein basisches Salz, dessen Bildung dem Fortschreiten der Oxydation des, vielleicht ursprünglich in den Kampher liefernden Gewächsen ausgeschiedenen, Kamphogens Grenzen setzt. Das dem rohen Kampfer anhangende sogenannte Kampheröl ist vielleicht nichts anders, als dieses Camphogen. Auch bei Raffination des Kamphers mit kaustischem Kalke scheint sich in der That solches Oel zu bilden. Diese Ansicht, welche sich dem Unterzeichneten unmittelbar nach der ersten Durchlesung der *Liebig*'schen Abhandlung über den Kampher und die Kamphersäure aufdrängte, durch directe Versuche zu prüfen, (woran er bisher verhindert wurde) ist er gegenwärtig beschäftigt. *Schw.-Sdl.*

In der Medicin und in der Conditorei wird seit langer Zeit Gebrauch vom *ätherischen Pfeffermünzöle* gemacht. Dasjenige, welches man in Europa bereitet, behält, selbst in ziemlich niedrigen Temperaturen, seinen flüssigen Zustand bei. Der Ausbruch der Cholera, und der dadurch bewirkte beträchtliche Verbrauch von Pfeffermünzöl, veranlassten eine bedeutende Einfuhr von in America bereitetem Oele. Dieses letztere besitzt die Eigenschaft, bei einer dem Nullpuncte nahen Temperatur zu erstarren, und liefert in dieser Weise prismatische Krystalle, welche sich leicht von der übrigen Flüssigkeit trennen lassen.

Diese Krystalle zeigen, nach dem Auspressen zwischen Josephpapier, folgende Eigenschaften. Sie sind farblos, schmelzbar bei 25° C., flüchtig ohne Zersetzung. Das Product der Destillation krystallisirt von Neuem und vollständig. Sie sind wenig löslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Oelen. Sie besitzen Geruch und Geschmack der Pfeffermünze im höchsten Grade.

0,400 dieses Productes haben geliefert 0,472 Wasser und 1,122 Kohlensäure, oder

77,61	Kohlenstoff
13,09	Wasserstoff
9,30	Sauerstoff
100,00	

Diese Resultate entsprechen mithin genau der Formel $C^{10}\ H^{10}\ O^{\frac{1}{2}}$, welche geben würde:

Kohlenstoff	77,3
Wasserstoff	12,6
Sauerstoff	10,1
	100,0

Der Pfeffermünz-Kampher, wenn man sich so ausdrücken darf, unterscheidet sich also vom gewöhnlichen Kampher darin, dass er 2 Vol. Wasserstoff mehr enthält.

Schon lang ist es bekannt, dass sich *Anisöl* beim Gefrieren in zwei unterschiedene Producte trennt. Ich habe das starre Product durch fortgesetztes Pressen isolirt.

Der Analyse unterworfen lieferte es folgende Resultate.

0,400 Substanz gaben 0,298 Wasser und 1,176 Kohlensäure, d. h.

81,35	Kohlenstoff
8,26	Wasserstoff
10,39	Sauerstoff
100,00	

Diese Resultate lassen sich genau auf die Formel $C^{10}\ H^{6}\ O^{\frac{1}{2}}$ zurückführen; denn diese würde geben:

81,40	Kohlenstoff
7,98	Wasserstoff
10,62	Sauerstoff
100,00	

Hieraus ist zu ersehen, dass der Aniskampher 2 Vol. Wasserstoff weniger als der gewöhnliche Kampher enthält.

Dieses eigenthümliche Zusammentreffen der Formeln berechtigt mich vielleicht zu sagen, dass die aetherischen Oele Kohlenwasserstoffverbindungen sind, welche durch Oxydation die Kampherarten erzeugen. Diese Annahme würde sogar bewiesen seyn, wenn es wahr wäre, wie man allgemein annimmt, dass in schlecht verschlossenen Flaschen verwahrte, dem Zutritte der Luft ausgesetzte aetherische Oele sämmtlich die Eigenschaft erlangen, durch Aussetzen der Kälte krystallisirte, den eben beschriebenen ähnliche, Producte zu liefern.

Diese unvollständige Oxydation der ätherischen Oele darf nicht mit einer andern Oxydation verwechselt werden, welche stattfindet, wenn sie sich in dünnen Schichten mit der Luft in Berührung befinden. Sie verwandeln sich in diesem Fall in Harze. Ich werde zeigen, dass diese Umwandelung durch eine einfache Sauerstoffabsorption veranlasst wird; dass die Harze dieselben Radicale haben wie die Kampherarten und nur mehr Sauerstoff enthalten, wodurch sie zu Säure werden. Die vortreffliche Analyse des Colophons durch *Gay-Lussac* und *Thénard* konnte dieses schon darthun.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass die Gattung Kampher durch Oxyde verschiedener Kohlenwasserstoffe gebildet zu seyn scheint, welche unter einander durch sehr einfache Zusammensetzungsverhältnisse verbunden sind.

In der That, hat man:

C^{10} H^{10} $O\frac{1}{2}$ starres Pfeffermünzöl,
C^{10} H^{8} $O\frac{1}{2}$ gewöhnlicher Kampfer,
C^{10} H^{6} $O\frac{1}{2}$ starres Anisöl,
C^{10} H^{4} Naphthalin.

Die Verbindung C^{10} H^{8} ist im reinen Zustande bekannt und stellt das gewöhnliche Terpentinöl dar. Der dem Naphthalin entsprechende Kampher ist hingegen noch zu entdecken.

Man betrachtet im Allgemeinen die ätherischen Oele als sehr abweichende Zusammensetzungen. Ohne diese Ansicht in zu absoluter Weise entkräften zu wollen, bin ich geneigt zu glauben, dass die Verschiedenheiten, welche man an diesen Körpern beobachtet, meistentheils durch absorbirten Sauerstoff veranlasst werden, welcher auf die Oele eine verschiedene Einwirkung ausübt, je nachdem er mit oder ohne Mitwirkung von Wasser absorbirt worden ist. Die reinen ätherischen Oele und die, welche diese beiden Arten von Veränderung erlitten hatten, mussten den Chemikern abweichende Resultate liefern. Ein aufmerksameres Studium wird bald diesen Körpern die Einfachheit wieder geben, welche bereits mehrere, dem organischen Reich angehörende Gruppen von Verbindungen darbieten, indem es uns Mittel an die Hand giebt, die durch Wirkung des Sauerstoffs entstandenen Substanzen von dem ursprünglichen Oele zu trennen.

Ich habe weiter oben die Analyse des Terpentinöls angeführt. Sie beweist, dass das von Herrn *Houton-Labillardière* analysirte Oel, ferner dasjenige, welches Herr *Th. v. Saussure* zu seinen Versuchen anwandte, und endlich das von mir untersuchte, eine Beständigkeit in der Zusammensetzung und den Eigenschaften darbieten, welche einen bestimmten Körper andeuten.

Unter den wesentlichen Oelen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff gebildet sind, kennt man nur noch das Citronöl, die Naphtha und das starre Rosenöl. Letzteres habe ich mir noch in keiner, zu einer Analyse hinreichenden, Menge verschaffen können; mit den beiden anderen habe ich mich aber beschäftigt.

Rectificirtes, vollkommen farbloses *Citronöl* hat mir, der Analyse unterworfen, folgende Resultate gegeben:

0,303 Substanz lieferten 0,969 Kohlensäure und 0,312 Wasser, oder:

Kohlenstoff	88,45
Wasserstoff	11,46
	99,91

Also eine Zusammensetzung, welche der des Terpentinöls genau ähnlich ist. Diese Analyse weicht übrigens auch kaum von der des Herrn *von Saussure* ab.

Ich nehme mir vor, die Eigenschaften des Citronöles mit der grössten Sorgfalt zu erforschen; denn wenn diese Substanz in der That mit dem Terpentinöl isomerisch ist, so muss ein genaues Studium der beiderseitigen Eigenschaften zu interessanten Resultaten führen.

Um die Reihe der flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen zu vervollständigen, muss ich nech einige Worte über die Naphtha sagen.

Ich habe in meiner letzten Abhandlung gezeigt, dass der Geologie aus der Geschichte dreier Kohlenwasserstoffverbindungen, des Naphthalins, Paranaphthalins und Idrialins, wohl einige interessante Folgerungen erwachsen könnten. Ich will darthun, dass die Naphtha, eine der verbreitetesten und wichtigsten Substanzen dieser Gattung, zu ähnlichen Beobachtungen Anlass geben kann.

Unter den bituminösen Producten des Mineralreiches muss der Naphtha und dem Petroleum, welche nur Varietäten derselben Species sind, ein besonderer Rang eingeräumt werden. Wirklich zeigen sich auch diese Substanzen immer als dieselben an von einander sehr entfernten Fundorten; sie erzeugen sich, oder kommen an gewissen Orten zu Tage, seit undenklicher Zeit; endlich scheint ihre Bildung auch mit der des Salzes in Zusammenhange zu stehen, welches fast stets davon begleitet wird.

Man hat bis jetzt über die Erzeugung der Naphtha nur schwankende Hypothesen aufgestellt, ich glaube darthun zu können, dass man sie unter sehr einfachen Beding-

ungen künstlich erzeugen kann, und halte dafür, dass man sie in noch vielen ähnlichen Fällen wieder antreffen wird.

Bei der pyrochemischen Zersetzung des gemeinen Oeles, Behufs der Gaserleuchtung, wird das Oel zum Theil in permanentes Gas und zum Theil in verschiedene flüchtige Verbindungen verwandelt, welche sich mit den begleitenden Gasarten dampfförmig vermengen. Comprimirt man diese Gase, wie man dieses einige Jahre hindurch gethan hat, um tragbares Gas zu erhalten: so werden die permanenten Gase ohne Aenderung ihrer Form verdichtet, die beigemengten Dämpfe aber flüssig. Herr *Faraday* hat die in dieser Weise erhaltene Flüssigkeit aufmerksam untersucht, er hat daraus eine, mit dem gewöhnlichen ölbildenden Gas*) isomerische Zusammensetzung, dann eine andere eigenthümliche Zusammensetzung, welche Doppeltkohlenwasserstoff (bicarbure d'hydrogène) zu seyn scheint, und endlich eine dritte, welche ich mit der Naphtha für identisch halte, abgeschieden.

In der That, dieser dritte Körper siedet eben so wie die Naphtha bei 85,5°; das Gewicht seines Dampfes beträgt 2,96 und das der Naphtha 2,83. Sie zeigen beide dieselben Reactionen. Es sind alle Gründe vorhanden, um sie zu vereinigen, keine aber, um sie zu trennen.

Diese Identität hat mich veranlasst, einige Versuche mit der Naphtha anzustellen, um deren Beschaffenheit auf eine zuverlässige Art kennen zu lernen. Nach *Faraday* würde die künstliche Naphtha 6 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff enthalten. Diese einfache Zusammensetzung schien mir wahrscheinlicher zu seyn, als die, welche Herr *von Saussure* der natürlichen Naphtha beilegt, worin dieser

---

*) *Dumas* nennt das ölbildende Gas *Hydrogène bicarboné*; dieses ist aber eine Benennung, welche mit der nachfolgenden (bicarbure d'Hydrogène = $C^2 H$) zusammenfällt. Nach *Dumas* Betrachtungsweise (C = 38,26) ist vielmehr das ölbildende Gas *Einfachkohlenwasserstoff* (Hydrogène carboné = C H), nach *Berzelius* (C = 76,437) aber *Halbkohlenwasserstoff* (Carbone bihydrogèné = $C H^2$) D. U.

berühmte Chemiker 6 At. Kohlenstoff und 5 At. Wasserstoff gefunden hat.

Herr *Faraday* bemerkt indess, dass seine Naphtha nicht vollständig von allem Einfachkohlenwasserstoffe befreiet werden konnte, wodurch nothwendiger Weise der Kohlenstoff vermehrt und der Wasserstoff vermindert werden musste.

Ich habe daher die Analyse der natürlichen Naphtha wieder aufgenommen. Diejenige, welche ich anwandte, befand sich seit langer Zeit mit Kalium in Berührung; sie war vollkommen klar und farblos.

0,349 Naphtha lieferten 1,090 Kohlensäure und 0,400 Wasser. — 0,442 Naphtha lieferten 1,403 Kohlensäure und 0,490 Wasser.

Mithin enthielt diese Naphtha:

Kohlenstoff	86,4	87,88
Wasserstoff	12,7	12,30
	99,1	100,18

Diese Resultate stimmen mit denen von *Saussure* überein *), und man muss demnach die Naphtha betrachten, als eine Zusammensetzung aus:

6 At. Kohlenstoff	229,56	88,2
5 „ Wasserstoff	31,25	11,8
	260,81	100,0

oder

6 Vol. Kohlenstoff	2,526
5 „ Wasserstoff	0,344
1 „ Naphtha	2,870

Die Dichtigkeit des Naphthadampfes würde demnach = 2,870 seyn, welche Zahl wenig von dem Ergebnisse des Versuchs abweicht.

Diese Thatsachen sind hinreichend, um das Daseyn zweier besonderer Klassen von wesentlichen Oelen, von denen die einen Kohlenstoff und Wasserstoff, die anderen ausserdem noch Sauerstoff enthalten, fest zu stellen oder vielmehr zu bestätigen. Auch geben die angeführten Ana-

*) Vgl. *Ann. der Pharm.* Bd. III. Heft 2. S. 168.

lysen der Annahme Raum, dass diese Zusammensetzungen, durch angemessene Verfahrungsarten auf einen constanten Zustand zurückgeführt, sämmtlich das Daseyn bestimmter, beachtungswerther Zusammensetzungen verwirklichen werden.

---

4. *Notiz über das Radical der Benzoësäure*,

von

Just. Liebig *).

(Aus einem Briefe desselben an Herrn *Gay-Lussac*).

Herr *Wöhler* und ich haben in Gemeinschaft gefunden, dass von Blausäure, Benzoësäure und Wasser befreites Bittermandelöl eine Verbindung von Wasserstoff mit dem Radicale der Benzoësäure ist; seine Zusammensetzung ist $C^{14} H^{10} O^{2} + H^{2} = R + H^{2}$. Wasserleere Benzoësäure enthält $C^{14} H^{10} O^{3} = R + O$; krystallisirte Benzoësäure $C^{14} H^{10} O^{3} + H^{2} O$.

Durch Behandlung der Verbindung $R + H^{2}$ mit völlig trockenem Chlor, wird der Wasserstoff durch ein Aequivalent Chlor ersetzt; man erhält einen öligen Körper von äusserst durchdringendem Geruche; dieser Körper ist eine Chlorverbindung des Radicals der Benzoësäure $= R + Cl^{2}$, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, dasselbe zersetzt, sich in dessen Elemente theilt und einerseits Chlorwasserstoffsäure, anderseits Benzoësäure erzeugt.

Durch Destillation dieses Chlorürs über Cyanquecksilber, Iodkalium, Schwefelblei erhält man entsprechende Verbindungen des Radicals mit Cyan, Schwefel, Brom und Iod, welche zum Theil starr und krystallisirbar sind und bemerkenswerthe Eigenschaften besitzen.

Das Chlorür $R + Cl^{2}$ erzeugt, mit Alkohol gemengt, Chlorwasserstoffsäure und gewöhnlichen Benzoë-Aether, welchen wir aus $C^{18} H^{20} O^{4}$ zusammengesetzt, oder aus 1 At. wasserleerer Benzoësäure und 1 At. Aether gebildet fanden.

---

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* L. S. 334. übersetzt von Ad. Duflos.

Das Chlorür R + Cl^2 absorbirt eine grosse Menge trockenen Ammoniakgases und erzeugt einen neuen Körper, dessen Zusammensetzung, $C^{14} H^{14} O^2 N^2$, der des Oxamids ähnlich ist. Fügt man zu dieser Formel noch 1 At. Wasser hinzu, so hat man genau die Elemente des wasserleeren benzoësauren Ammoniaks. Man erhält diesen Körper in sehr schönen Krystallen, welche in warmem Wasser sehr löslich sind. Diese Lösung fällt kein Metallsalz; auch entwickeln in der Kälte weder Kali noch Kalk Ammoniak daraus. Durch Einwirkung starker Säuren oder durch Schmelzen mit Alkalien wird es in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt.

Die Krystalle, welche sich freiwillig im Bittermandelöl erzeugen, haben genau dieselbe Zusammensetzung wie das reine Oel; sie sind eine isomerische Verbindung von R + H^2.

---

5. *Ueber Erzeugung von Naphthalin in einem Oelgasapparate*,

von

A. Connel, Esq. *)

Kürzlich wurde mir vom Prof. *Jameson* eine weisse krystallinische Substanz, welche sich angeblich aus dem Oelgas abgelagert hatte, zur Untersuchung übergeben. Diese Substanz war in dünnen gruppenweise zusammenhangenden Tafeln krystallisirt und besass einen schönen Perlglanz. Sie war durch eine geringe Beimischung von Eisenoxyd und anhangende kohlige Materie, welche beim Erhitzen einen empyreumatischen Geruch verbreitete, verunreinigt. Die weissen Krystalle besassen die wohlbekannten Eigenschaften des Naphthalins, und ich würde daher nicht für nöthig erachtet haben, eine weitere Notiz davon zu geben, wäre nicht der Ursprung derselben und die Umstände, unter welchen sie entstanden waren, von et-

*) Aus dem *Edinb. new philosoph. Journ.* (October 1832.) S. 231. übersetzt von *Ad. Duflos.*

was eigenthümlicher Art und geeignet, einiges Licht über die zur Erzeugung dieses Körpers nöthigen Bedingungen zu verbreiten.

Auf die Nachfrage, an welchem Orte die Krystalle entstanden seyen, wurde mir berichtet, dass sie zuerst in einer alten eisernen Röhre von einigen Fussen Länge und wenigen Zollen Durchmesser, welche einige Jahr vorher zu einem Oelgasapparate gehört hatte, beobachtet worden wären. Die Röhre hatte zwischen der Retorte auf der einen Seite und dem Condensator und Gasometer auf der andern Seite ihren Platz gehabt. Wenn der Apparat im Gange war, lagerte sich gewöhnlich ein empyreumatisches Oel in derselben ab; niemals war aber während dieser Zeit die Bildung von weissen Krystallen bemerkt worden. Das Material, welches zur Erzeugung des Gases angewandt worden, war anfänglich Fischthran, dann Palmöl und zuletzt wieder Fischthran gewesen. Einige von den Krystallen, welche ich aus der Röhre heraus nehmen sah, waren mit einer schwarzen weichen, pechähnlichen Substanz vermengt, welche die Röhre innwendig zu überziehen schien.

Auf Platinblech über der Spirituslampe erhitzt, schmolz diese dunkele Substanz bei gelinder Wärme, und verwandelte sich in dicke weisse Dämpfe; wurde derselben ein brennendes Licht genähert, so fing sie Feuer und verbrannte mit Hinterlassung eines beträchtlichen Rückstandes, welcher dem Magnete folgte und mehr oder weniger oxydirtes Eisen war. Wurde die dunkele Substanz in einer Röhre erhitzt, so stieg bei einer mässigen Temperatur etwas Naphthalin auf, und verdichtete sich in dem obern Theile der Röhre; bei stärkerer Erhitzung condensirte sich an den Wänden der Röhre eine gelbe Flüssigkeit, welche sich in beträchtlicher Menge im Alkohol löste.

Ueber die Art der Erzeugung dieses Naphthalins in dem Gasapparate lassen sich mehrere Meinungen aufstellen. Man kann annehmen, dass es während der zerstörenden Destillation eines der verbrauchten Oele, oder auch beider, gebildet und gleich bei seiner Bildung in Krystallen abgesetzt

worden sey. Dieser Annahme steht aber den Umstand entgegen, dass zur Zeit, als der Apparat im Gange war, kein Naphthalin bemerkt wurde; auch ist es, in Betracht der grossen Flüchtigkeit des Naphthalins, unwahrscheinlich, dass sich Krystalle von solcher Grösse und so bestimmter Form eine so lange Zeit hindurch an einem Orte, wo sie dem Zutritte der Luft ausgesetzt waren, erhalten haben sollten. Eine zweite Ansicht wäre die, dass sich das Naphthalin, nach seiner, durch eine neue Anordnung der Elemente während der zerstörenden Destillation des Oeles bedingten, Erzeugung, zugleich mit einigen anderen Producten condensirt habe, von diesen aber so lange aufgelöst gehalten worden, bis das Lösungsmittel allmälig, durch Wirkung der Zeit und der äussern Luft, entweder zerstört, oder fortgeführt worden sey. Eine dritte Ansicht endlich kann noch die seyn, dass das Naphthalin während der Destillation nicht gebildet worden, sondern erst später, nachdem der Apparat bei Seite gesetzt war, durch eine langsame und freiwillige Zersetzung einiger jener Producte beim Zutritte der Luft entstanden sey. Diese letztere ist vielleicht die wahrscheinlichste von allen.

Der Einfluss der äussern Luft auf die Erzeugung, oder zum wenigsten auf die Entlarvung, des Naphthalins ist kürzlich von Herrn *Laurent* beobachtet worden, welcher fand, dass nicht in allen Fällen bei der Destillation des Steinkohlentheeres Naphthalin erhalten wurde, und dass deren Erzeugung am sichersten eintrat, wenn der Theer lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war. Herrn *Reichenbach* gelang es zwar nie, durch Destillation von Steinkohlentheer Naphthalin zu erhalten, der Theer, welchen er dazu anwandte, war aber gewiss frisch bereitet. Auch hat Herr *Laurent* gefunden, dass die Wirkung der atmosphärischen Luft dabei durch die des Chlors ersetzt werden könne.

Vermischte Notizen.

1. *Ueber eine Zersetzung des chromsauren Quecksilberoxyduls,*

vom

Professor *Marx* zu Braunschweig.

Vor Kurzem ward ich auf eine Erscheinung aufmerksam, die sich bei der Zerlegung einer bedeutenden Quantität chromsauren Kalis durch salpetersaures Quecksilberoxydul zeigte. Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit nahm bei dem Einengen eine tiefblaue Farbe an, die bei durchfallendem Lichte prächtig rothblau erschien. Meine erste Vermuthung war, dass vielleicht Vanadin hier mit im Spiele sey, welches sich etwa mit im Chromeisen befunden; aber einige Versuche reichten bald hin, darzuthun, dass jene Farbe von salpetersaurem Chromoxyde herrühre. Dass das chromsaure Quecksilberoxydul von Salpeter- Schwefel- und Salzsäure in der Wärme zersetzt, und dass namentlich bei den beiden ersteren die abgeschiedene Chromsäure, wahrscheinlich vermittelst des sich höher oxydirenden Quecksilberoxyduls, reducirt wird, wie die bald eintretende grüne und grünblaue Farbe andeutet, davon belehrten mich absichtlich angestellte Prüfungen. Neu aber scheint mir die Beobachtung, dass solches schon in der Kälte geschehe. Denn anders kann ich mir jenen Vorgang nicht erklären, als wenn ich annehme, dass die in dem salpetersauren Quecksilberoxydule vorherrschende freie Säure einen Theil des niedergefallenen chromsauren Salzes zersetze, und dann die so leicht reducirbare Chromsäure in den Zustand des grünen Oxyds überführe. Durch die Alkalien wird erst mit Oxyd vermengtes Oxydul des Metalls und dann Chromoxyd niedergeschlagen. Zur Trockenheit abgeraucht und geglüht giebt die Auflösung wiederum chromsaures Kali. Auch mit einer kleinen Quantität des aufgelösten krystallisirten chromsauren Kalis lässt sich der Versuch machen; die abgetrennte eingedampfte Flüssigkeit wird blau, enthält also Chromoxyd. Diese Notiz mag desshalb für analytische Arbeiten und Darstellungen nicht ohne

Interesse seyn, weil nun stets ein Rückhalt des Chrom auch in der Flüssigkeit zu suchen ist.

2. *Ameisensäure.*

In dem neuesten Hefte der *Annalen der Pharmacie* (Bd. III. Heft 2.) zeigt Herr Prof. *Liebig* (S. 207 ff.) an, dass er sich von der Richtigkeit der Versuche *Göbel's* über das Verhalten der Ameisensäure zum Quecksilberoxyde (Vgl. S. 154 ff. des vorigen Bandes unserer Zeitschrift) vollkommen überzeugt habe und die dagegen ausgesprochenen Zweifel mithin zurücknehme. — Dasselbe Heft enthält überdiess (S. 141—146.) noch einige andere beachtungswerthe Bemerkungen *Döbereiner's über die medicinische und chemische Anwendung und die vortheilhafte Darstellung der Ameisensäure.* Indem wir den Leser auf diese interessante Notiz verweisen, erlauben wir uns zugleich, Folgendes daraus herauszuheben.

In einer hinlänglich geräumigen kupfernen Destillirblase wird 1 Theil Zucker, in 2 Theilen Wasser gelöst, mit 2½ bis 3 Theilen fein gepulverten Manganoxydes zu einem Brei angerührt und bis auf 60° C. erwärmt, allmälig, unter beständigem Umrühren, mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist, gemischt. Besonders bei Hinzufügung des ersten Drittels der Säure erfolgt so starkes Aufschäumen, in Folge der reichlichen und stürmischen Entwickelung von Kohlensäure und Ameisensäure, dass Uebersteigen zu befürchten ist, wenn die Blase nicht wenigstens das funfzehnfache Volum des Gemenges fasst. Die beiden übrigen Drittel der Säure können dann, nachdem diese stürmische Reaction vorüber ist, auf ein Mal hinzugegeben und die ganze Masse, bei allmälig gesteigerter Hitze, bis fast zur Trockene destillirt werden. Das Destillat enthält Wasser, Ameisensäure und eine ätherartige Materie, welche von der neutralisirten Flüssigkeit abdestillirt und, durch wiederholte Destillation über hinreichende Mengen von Chlorcalcium, wasserfrei dargestellt werden kann. 1 Pfund Zucker liefert so viel Ameisensäure, dass 5 bis 6 Unzen Kalk damit gesättigt werden können. Im Rückstande bleibt schwefelsaures Manganoxydul, sogenannte künstliche Aepfelsäure und eine extractivstoffartige Materie*).

Bisher bediente sich *Döbereiner* der reducirenden Wirkung der Ameisensäure auf die Oxyde edeler Metalle zur Erkennung dieser Säure und zu ihrer Unterscheidung von der Essigsäure, namentlich der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (vgl. N. Jahrb. B. III. S. 367); gegenwärtig empfiehlt er dazu auch Bleizuckerlösung, welche, selbst ziemlich verdünnt, alsbald sternförmig gruppirte Nadeln von ameisensaurem Bleioxyde fallen lässt.

*) Nebenbei würde man, bei Vorschlagung von kohlensaurer Kali- oder Natronlösung, auch eine nicht unbeträchtliche Menge doppeltkohlensaurer Alkalisalze gewinnen können. D. H.

Akustik.

Die Klangfiguren der Aeoline.

vom

Professor *Marx* in Braunschweig.

Von dem neuen Verfahren, auf ausgespannten Membranen mannigfaltige Töne und Tonfiguren hervorzubringen, habe ich in diesem Jahrbuch (1832 H. 11) Bericht gegeben. Meine seither fortgesetzten Bemühungen, die räthselhafte und fast regellose Art, wie jene Figuren sich bilden, aufzuklären, sind nicht ganz ohne Erfolg geblieben, indem es mir gelungen ist, theils die ursprüngliche Darstellung derselben sicherer und gleichmässiger zu bewerkstelligen, theils ganz neue Methoden aufzufinden, wodurch jene Figuren in bewundernswürdiger Reinheit und Regelmässigkeit erlangt werden. Nachfolgende Bemerkungen mögen daher als Vervollständigung und Nachtrag des frühern Aufsatzes gelten.

1. *Erregung der Töne.*

Ueber die Zubereitung der Häute aus elastischem Gummi habe ich nur wenig dem Frühern hinzuzusetzen. Je dünner und gleichförmiger sie erhalten werden, um so leichter sprechen sie an. Man muss sich aber ja hüten, sie zu lang im Schwefeläther zu lassen, sonst werden sie schleimig, mürbe urd reissen bei geringer Gewalt. Am besten ist es, sie, nachdem sie einige Stunden mit dem Aether in Berührung gewesen, noch einmal in heisses Wasser zu tauchen, oder, während sie durch verdichtete Luft zu einer Blase ausgedehnt werden, ihre Oberfläche von

Zeit zu Zeit mit heissem Wasser, vermittelst eines Schwammes, zu befeuchten. Reisst eine solche Blase, noch ehe sie eine gehörige Grösse erlangt, so kann man die daraus geschnittenen Stücke doch recht gut benützen, wenn man sie abwechselnd in heisses Wasser taucht und wieder stark zwischen den Fingern drückt und auszieht. Beim Ueberspannen über einen Cylinder muss man mit einem raschen Zuge die Membran, die man mit platten Fingern hält, über die Kanten zu bringen suchen. Während die umgelegten Stellen ein Gehülfe fest andrückt, zieht man die anderen vorsichtig nach und befestigt dann das Ganze mit einem schmalen Band oder gewichsten Faden. Die Cylinder können von Glas, Metall, ja auch von Holz seyn, und es ist gut, sie von verschiedener Grösse, 3 bis 8 oder 12 Zoll im Durchmesser, zu haben, weil manche Versuche auf kleineren, manche auf grösseren besser gelingen, und weil oft die Membran des einen das leistet, was die des andern versagt.

Damit die Töne leicht ansprechen, ist es durchaus nöthig, dass die Röhre, welche die Luft an die Membran führt nach vorn sich erweitere und einen breiten Rand habe. Ich bediene mich eines Ansatzes, der an die Röhre angeschraubt werden kann, der eine Weite von 7 Linien und einen $1\frac{1}{2}$ Linien breiten, abgeschliffenen Rand hat. So lange die Membran sich in tönender Schwingung befindet, wird der darauf gestreuete Sand so heftig hin und her geworfen, dass sich keine vollständige Figur bilden kann, die erst erscheint, wenn der Ton abnimmt. Aber alsdann werden die Zeichnungen darum nicht immer deutlich, weil die Schwingungen zu schwach sind. Versucht man, durch neues Antreten des Blasebalges, den verschwindenden Ton wieder anzufachen, so geschieht es sehr oft, dass die mit Sand bedeckte Membran nicht mehr zum Tönen zu bringen ist, oder wenn sie auch wieder tönt, der gleiche Uebelstand wegen der Heftigkeit der Schwingungen eintritt. Diesem Allen wird auf das Vollkommenste abgeholfen, wenn der Luftstrom regulirt wird, und dieses geschieht durch einen Hahn, den man zwischen der Düse des Blasetischs und dem Mundstück anbringt. So ist man im Stande, während des

vollen Tönens der Membran, durch allmäliges Umdrehen des Hahnes, den Wind zu mässigen, so dass, indem noch ein leiser Ton forthallt, die aufgestreueten Sandkörnchen sich zu den saubersten Figuren ordnen. Sollte, durch die Last des Sandes gedrückt, die Membran zu tönen aufhören, so wird, bei entgegengesetztem Drehen des Hahnes, so viel Luft zugelassen, dass der Ton wieder entsteht. Statt des gerade in die Höhe gehenden Mundstücks, habe ich noch eine andere Vorrichtung angewandt, welche oft einen bedeutenden Vortheil gewährt, nämlich eine zweimal rechtwinkelig umgebogene Röhre, die auf den Hahn aufgeschoben und vorn mit dem oben beschriebenen Ansatze versehen wird. Dadurch wird der Wind nach unten geleitet und bläst also von oben herab auf die Membran. Ist die Röhre so eingerichtet, dass sie sich beliebig auf und nieder drehen lässt, so ist es ein Leichtes, sie gerade so viel auf den unten stehenden Cylinder anzudrücken, dass ein gehöriger Ton entsteht, und in eben dem Masse die dadurch bedingte Klangfigur. Der hervordringende Wind ist ihrer Bildung kaum hinderlich, wenn er vorsichtig regulirt wird. Hierbei ist das Stellen und Richten der Cylinder um Vieles leichter, als nach dem andern Verfahren, auch kann man solche Cylinder gebrauchen, die unten nicht offen sind, wie z. B. gewöhnliche Zuckergläser u. dgl. Ich habe nicht gefunden, dass die hier abgeschlossene Luft dem Schwingen und Tönen der Membran einen besondern Widerstand entgegen setzte.

2. *Die Töne.*

Wie mannigfach die so erzeugten Töne sind, ist schon früher angegeben worden. Bei ganz schwachem Luftstrom, oder wenn derselbe von oben herab geht, sind gewöhnlich die Töne tief, eigentliche Contra - Töne; dasselbe findet meist bei grossen, oder nicht zu stark gespannten Membranen Statt. Bei stärkerm Luftstrome, besonders wenn er von unten her kömmt, bei sehr dünnen, straffen, glasartig durchsichtigen Häuten, entstehen gern höhere, oft

schneidend hohe Töne. Diese erscheinen bei kleineren Cylindern von 3 bis 6 Zoll Durchmesser gewöhnlich; aber nicht selten bekommt man auch hier unvermuthet ziemlich tiefe Töne zu hören. Unter gleichen Umständen entsteht an derselben Stelle immer derselbe Ton; aber so wie der Druck, die Spannung, die Stelle auch nur ein wenig geändert wird: so folgen andere Töne, die gewöhnlich in derselben Tonart enthalten sind, aber oft auch sehr complicirte Verhältnisse unter einander zeigen. Ich besitze eine Membran, die, von einer gewissen Stelle aus unter der Windröhre fortgeschoben, eine reine chromatische Fortschreitung von halben Tönen darbietet. Der Umfang der Töne, bei einer und derselben Membran, beträgt 2 bis 4 Octaven; doch wird man bald gewahr, dass sie am leichtesten bei gewissen Tönen, die auch am öftersten wiederkehren, anspricht. Häufig springt ein Ton zu seiner Octave oder Quinte über, und ist die Membran gross, so fangen zuweilen mehrere consonirende Intervalle, ja ganze Accorde, zugleich zu tönen an. Anders verhält es sich mit starren Scheiben, an welchen zwar auch mehrere Töne zugleich vorkommen können, die aber nach den Untersuchungen von *Chladni* (Akustik 1802. §. 133) nur ein unharmonisches Gemisch vorstellen. Der Klang unserer Töne ist voll und kräftig und dem der Blasinstrumente mit Zungen ähnlich. Er würde sich höchlich für musikalische Zwecke eignen, wenn es nur Jemandem gelänge, jeden bestimmten Ton beliebig zu jeder Zeit hervorzurufen!

3. *Die Klangfiguren.*

Kein Zuschauer kann ohne die lebhafteste Verwunderung die schwingenden Abtheilungen der mit Sand bestreueten bebenden Membranen sehen, indem die Sandhäufchen in der Mitte der schwingenden Theile lebhaft auf und nieder springen, in den ruhenden Zwischenräumen nach und nach sich versammeln und endlich in einem Momente zu einer vollendeten Figur wie krystallinisch anschiessen. Aber das Wunder mehrt sich, wenn man beobachtet, wie eine einzige Membran für beinahe alle mögliche Töne aus-

reicht, eine bisher kaum geahnete, ja für unmöglich gehaltene Erscheinung. Denn bei allen übrigen tonfähigen Körpern, wo durch Unterabtheilungen der Schwingungen verschiedene Töne entstehen, bilden diese eine fest bestimmte Reihe, deren untere Glieder wenigstens weit auseinander liegen. Hier jedoch kann man, bei den tieferen, wie bei den höheren Tönen, ganz enge Fortschreitungen, die ganz regellos zu seyn scheinen, erhalten. Dem gemäss sind auch die Figuren unendlich. Was jedoch die genauere Entzifferung dieser Figuren so sehr erschwert und den Beobachter fast schwindelich macht, ist der Umstand, dass die Figuren auch für den gleichen Ton anders ausfallen, wenn dieser an einer andern Stelle erregt wird. Sie bilden vielfach gewundene Schlangenlinien, zwischen welchen einzelne abgeschlossene elliptische Runde, wie zerstreuet, liegen. Die Hauptlinien winden sich um einander herum, sind fast nie einander parallel und am Rande der kreisförmigen Fläche ragen längere und kürzere bogenförmige Segmente herein. Meine angestrengtesten Bemühungen irgend einen Zusammenhang zwischen solchen, die zu verwandten Tönen gehören, aufzufinden, blieben erfolglos, auch wenn ich nur auf die Zahl der Linien Rücksicht nahm. Bei den tiefsten Tönen zeigt sich immer nur eine Knotenlinie, die, wenn die Luftröhre gerade über der Mitte steht, die Scheibe genau in zwei gleiche Theile, die nach verschiedenen Richtungen schwingen, abtheilt. Zuweilen ist die Linie sichelförmig gekrümmt. Bei höheren Tönen, die von einer Terze bis zu einer Quinte gehen mögen, kommen zwei Durchmesser, die sich rechtwinkelig durchschneiden, zum Vorschein. Meist sind diese so gekrümmt, dass sie, wie die beiden Hälften einer Hyperbel, von einander abstehen. Aber von hier an hört alle Regelmässigkeit auf; ich habe wohl drei fast parallel mit einander laufende Linien, einen Durchmesser nebst zwei Sehnen, die zur Octave des tiefsten Tones gehörten, beobachtet, aber bei der Wiederholung hatten sie sich so gekrümmt, dass gar nicht mehr entschieden werden konnte, wie viele Linien eigentlich vorhanden wären. Noch grösser wird diese Unentschieden-

heit bei höheren Tönen, wo die Linien und mit ihnen die Krümmungen sich häufen.

Wenn nun gleich die so entstehenden Figuren, sey es wegen der Beschaffenheit der Membran, oder wegen der besondern Erregungsart der Töne, für die Entwickelung und Berechnung keine bestimmten Anhaltpuncte gewähren, so sind sie doch im Allgemeinen von grossem Interesse. Sie offenbaren die erstaunliche Erregbarkeit dieser elastischen Häute gegen die leisesten Modificationen akustischer Einflüsse, wie sie sonst durch kein anderes Mittel nachzuweisen sind. Auch vermögen sie jenen eigenthümlichen Zustand anschaulich zu machen, wenn in einer und derselben Membran mehrere Töne zugleich erklingen, wie solchen für tönende Pfeifen nach *Daniel Bernoulli* schon *Biot* angedeutet hat. (*Traité de Phys.* II. 131: C'est assurément une chose bien remarquable que cette coëxistence de plusieurs sortes d'oscillations dans une même colonne d'air, où elle ne se troublent nullement). Wenn jedoch derselbe Gelehrte annimmt, dass bei gespannten, tönenden Häuten die Elasticität blos auf Ausdehnung und Zusammenziehung in der Richtung ihrer Flächen hinwirke (a. a. O. pag. 102: L'élasticité agit sur les fibres de la membrane par extensibilité et non par ressort, c'est-à-dire qu'elle agit dans le sens de la surface pour la contracter ou l'étendre et non dans le sens de sa courbure pour la redresser ou l'inflechir): so sind gerade die Vorgänge bei der Bildung unserer Figuren im Stande, das Gegentheil zu lehren; denn sie entstehen nicht eher, als bis der aufgestreuete Sand, nachdem er in der heftigsten Bewegung senkrecht auf die Oberfläche auf und nieder gehüpft, in den Knoten-Linien sich zur Ruhe versammelt hat, von einer nach rechts oder links gerichteten Bewegung und Anhäufung desselben habe ich nichts bemerken können.

4. *Mittheilung der Figuren vermittelst einer Membran.*

Da sich die Figuren, welche auf unmittelbar zum Schwingen gebrachten Membranen enstanden, aller genauern Bestimmung entzogen, so versuchte ich sie auf eine

mittelbare Weise hervorzubringen, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass der Erregungsact durch einen Luftstrom vielleicht zu gewaltsam und unregelmässig seyn möchte, um ein symmetrisches Anordnen zu gestatten. Von vielen desshalb angestellten Versuchen führe ich folgende an, welche theils einen Zuwachs zu den bisherigen Erfahrungen lieferten, theils einen wirklichen Fingerzeig zum Aufklären jener Erscheinungen darboten. Wenn ein Cylinder auf einen andern von ganz gleicher Grösse gestellt und dann ein Luftstrom auf die Membran des obern (also durch die im Eingang angegebene Vorrichtung, die ihn von Oben herab leitet) so gerichtet wird, dass sie zum Tönen kommt: so bildet der schon vorher auf die Membran des untern gestreuete Sand mannigfache Figuren. Sie ändern sich, so wie bei veränderter Stellung der Luftröhre oben ein anderer Ton entsteht. Da man hier keinen neuen Sand nachzustreuen braucht, indem dieselbe Menge sich rasch in diese oder jene Form bequemt, wobei die einzelnen Körnchen, bei gewissen Tönen lebhafter, bei anderen träger, hüpfen und ihren Ort umtauschen, so ist dieses Schauspiel sehr unterhaltend. Die Cylinder müssen leicht ansprechen und dürfen nicht zu gross seyn; ich wendete hierzu solche von 3 bis 4 Zoll Durchmesser an. Die Figuren sind jedoch auch hier von derselben Beschaffenheit wie früher; ein bestimmter Typus und Zusammenhang lässt sich in ihnen nicht erkennen. Die irregulare Bebung der obern Membran theilt sich also durch die Luft hindurch der untern mit, obgleich, wenn man auch auf die erstere Sand streuet, die auf beiden gleichzeitig entstehenden Figuren unter sich durchaus keine Uebereinstimmung zeigen. Wenn man das Erscheinen und Verschweben der Tonfiguren auf der untern Membran betrachtet, die ihre Impulse blos durch das luftförmige Medium empfängt, so wird man leicht veranlasst, an die ähnliche grosse Erregbarkeit des Trommelfells im menschlichen Ohre zu denken, das auch eine unendliche Fülle mittelbarer Erzitterungen empfängt, aufnimmt und wie in unsichtbaren Klangfiguren dem Sensorium überliefert.

5. *Mittheilung der Figuren durch transversal schwingende Stäbe.*

Durch gerade, zum Klingen gebrachte, einzelne Stäbe und Streifen liessen sich auf der Membran keine Figuren hervorbringen; besser gelang es mir mit gekrümmten Stäben. Wenn man eine angeschlagene Stimmgabel mit einer ihrer schwingenden Zinken die Membran berühren lässt, so wird ihr Ton bedeutend verstärkt, und augenblicklich ordnet sich der aufgestreute Sand zu einer bestimmten Linien-Figur. Diese bleibt sich so lange gleich, so lange man wiederholt die Zinke an derselben Stelle aufsetzt; aber bei der geringsten Verrückung, sey es seitwärts oder hineinwärts, entsteht mit Blitzesschnelle, aus der schon gebildeten Figur, eine andere. Im Allgemeinen ist ihre Form der durch Luftströmung erregten ähnlich, aus mehrfach an einander sich hinschlängelnden Windungen und Schleifen bestehend. Aber da man hier, wenn man dieselbe Stimmgabel anwendet, immer denselben Ton, dieselbe Menge von Schwingungen einwirken lässt: so sollte man glauben, dass in der unzähligen Menge von Figuren, die dadurch zum Vorscheine kommen, sich doch etwas Gemeinsames müsse entdecken lassen. Wirklich sieht man auch bald, dass eine Hauptform zum Grunde liege; denn die Anzahl der Linien scheint sich gleich zu bleiben, nur ihre Biegungen nehmen mit jeder andern Berührungsstelle eine andere Gestalt an. Aber welche Form als die regelrechte anzunehmen sey, bleibt ganz unentschieden, und so führt uns auch diese Vorrichtung nicht viel weiter in der Lösung unserer Frage. Bemerkenswerth wird sie indessen immerhin bleiben. Sie lehrt uns, wie der Ton einer Stimmgabel zu verstärken sey, und wie er gewissermassen bildlich dargestellt werden könne; sie ist die bequemste, die man sich denken kann, denn sie bedarf blos eines gekrümmten Stabs und eines überzogenen Cylinders. Die passendste Weite des letztern ist 4 bis 6 Zoll.

6. *Mittheilung vermittelst logitudinal schwingender Stäbe.*

Die Längsschwingungen eines Stabes werden bekanntlich dadurch erweckt, dass man ihn mit einem befeuchteten

Tuchläppchen der Länge nach reibt, während man ihn an bestimmten Stellen hält. Hierbei schwingen die aliquoten Theile des Stabes abwechselnd zu und von einander. Berührt man mit einem so tönenden Stab unsere Membran, so bilden sich auf ihr die reinsten und vollkommensten kreisförmigen Figuren. Bei der ersten Entdeckung derselben gerieth ich in ein freudiges Erstaunen; denn sofort ahnete ich, dass hierin die Auflösung der Verwickelungen enthalten seyn möchte, die mich so lange vergeblich beschäftigt hatten. So leicht indessen der Versuch anzustellen ist, so bedarf er doch einiger Vorbereitungen, ohne die er kein sicheres Resultat giebt. Die Membran darf nicht zu klein, der Stab nicht zu dick seyn. Ich bediene mich einer gläsernen, gegen fünf Fuss langen, Thermometer-Röhre. Aber wenn diese senkrecht auf die Membran aufgesetzt wird, so sind die Stösse, die sie ihr ertheilt, so heftig, dass der Sand entweder weggeworfen, oder nach der vertieften Mitte hin getrieben wird. Desshalb habe ich das eine, gegen sechs Zoll lange, Ende der Röhre rechtwinkelig umgebogen; dieses wird mit der einen Hand an den Schwingungsknoten auf die Membran gehalten, während die andere Hand die in horizontaler Lage befindliche Röhre zum Tönen bringt. Will man die Biegung nicht vornehmen, so kann man auch, obgleich mit weniger entschiedenem Erfolg, einen geraden Stab anwenden, den man während des Reibens unter einem sehr spitzen Winkel an die Membran hält. Wenn der Ton voll, die Berührung an der Mitte der Membran leise, der Sand gleichförmig aufgestreuet ist, so bildet sich im Nu ein System kreisrunder Ringe, deren Mittelpunct mit dem der Scheibe zusammenfällt. Ihre Anzahl hängt von der Grösse der Fläche und von der Höhe des Tons ab. Reibt man den Stab in seiner Mitte, während man ihn an dem vierten Theile seiner Länge, gegen die Biegung hin, hält: so entsteht die Octave des ersten Tons, und mit ihm eine viel grössere Zahl von Ringen. Es ist diese Schwingungsart viel leichter hervorzubringen, weil die haltende Hand der Membran näher ist und das berührende Ende des Stabes besser reguliren kann. Beim ersten Blicke scheint eine Unbe-

stimmtheit in der Zahl der Ringe statt zu finden, da auf grossen Membranen viele, auf kleinen wenige erscheinen; aber bald bemerkt man, dass für einen und denselben Ton sich die Breite des freien Raumes zwischen je zweien Sandringen auf allen Membranen gleich bleibe. Ich habe denselben mit einem gläsernen Massstabe, den ich darüber legte, gemessen. Der tiefste Ton des Stabes war das zweigestrichene d, und da betrug die Entfernung von Ring zu Ring fast genau 10 Millimeter; bei der höhern Octave betrug sie gerade die Hälfte, 5^{mm}. Auf meiner grössesten Membran erhielt ich im ersten Fall ohngefähr 12, im zweiten 24 Ringe. Auf jedem Puncte der Membran, wo man nur das Ende des Stabs ansetzt, lassen sich Systeme von Ringen erzeugen, und somit gar künstliche und zusammengesetzte Figuren darstellen. In der Regel sind die Kreise vollkommen gerundet, aus feinen gleichförmig angehäuften Sandlinien bestehend; aber nicht selten nehmen sie unregelmässige Gestalten an, namentlich bei tieferen Tönen, kleineren Scheiben, zu festem oder zu unsicherm Anstemmen des Stabs und an gewissen Stellen der Membranen Die Kreislinien krümmen sich alsdann schlangenartig, mit aus- und einwärts gehenden Biegungen; diese werden oft so stark, dass sich die gegen einander gekehrten Bäuche von zwei benachbarten Kreisen berühren. Dadurch entstehen Ovale, Ellipsen und eine Menge verschobener und verzogener Figuren, so dass man zuletzt darin kaum mehr die Grundform vermuthen möchte, wenn man nicht diese so leicht wieder hervorrufen und die Uebergänge Schritt für Schritt verfolgen könnte.

7. Mittheilung durch tönende Luftsäulen.

Eine longitudinal schwingende Luftsäule vermag gleichfalls unsere Membranen zum Mitschwingen zu veranlassen, und die hierdurch erzeugten Figuren sind den so eben beschriebenen ganz analog. Ich bediente mich hierzu verschiedener Orgelpfeifen, die ich auf die Düse des Blasetisches steckte und zum Tönen brachte. Der Sand auf der darüber gehaltenen Membran nahm sofort die Gestalt von

Ringen mit leeren Zwischenräumen an. Diese waren grösser bei den tieferen, enger bei den höheren Tönen, die durch stärkeres Anblasen bewirkt wurden. Man kann zu demselben Resultate gelangen, wenn man die Luft von oben herab in die Röhre leitet; am einfachsten geschieht dieses, wenn man mit dem Mund in die Orgelpfeife (oder auch in eine gewöhnliche Pfeife) auf die Membran herab bläst, wobei höchstens die Feuchtigkeit ein wenig störend ist. Eine einfachere Vorrichtung, schnell und leicht symmetrische Klangfiguren darzustellen, möchte es wohl in der ganzen Akustik nicht geben. Bemerkenswerth scheint mir noch dieses zu seyn. Wenn ich eine offene Orgelpfeife, deren tönende Luftsäule sieben Zoll betrug, und welche das zweigestrichene a angab, einer Membran näherte, so vertiefte sich ihr Ton um einen halben, einen ganzen Ton, bis zu einer kleinen Terz; aber zur untern Octave, die sogleich ansprach, wenn ich ihre Oeffnung mit der Hand deckte, sank er nie, sondern sprang bei stärkerm Anblasen sogleich zur höhern Octave, dem dreigestrichenen fis über. Uebrigens sind die auf diesem Wege, durch Mittheilung von Luftströmen, erzeugten Figuren nicht so scharf zu erhalten, als bei dem vorhergehenden Verfahren. Die Kreise sind selten rein und vollständig, und ihre schon bemerkten Verbiegungen und Verzerrungen meistens so wunderlich gestaltet, dass man auch hier keine Spur von der ursprünglichen Form mehr wahrnimmt. Es bedarf einer kleinen Nachhülfe der Einbildungskraft, und man erkennt in ihnen die Figuren wieder, welche auf Membranen entstehen, die unmittelbar durch einen Luftstrom in das Schwingen und Tönen versetzt werden.

8. *Versuch einer Theorie der Figuren.*

Um die vielfachen einzelnen Momente, die bei der Entstehung unserer Klanfiguren sich thätig erweisen, unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunct zu bringen, scheint mir folgende Vorstellung am annehmlichsten zu seyn. Wenn hinreichend stark und schnell wiederholte Pulsationen irgend einen Ort der gespannten elastischen Membran treffen,

so dass diese Stelle in eine tönende Schwingung versetzt wird, so gehen von hier aus nach allen Seiten hin gleich schnelle Schallwellen. Diese denke ich mir den Wellen in Flüssigkeiten ähnlich, nur dass, was in diesen durch die Schwerkraft bewirkt wird, (vgl. die *Wellenlehre* von *H.* und *W. Weber* §. 197. S. 283.) dort durch die Elasticität der Membran geschieht. Indem die rasch auf einander folgenden Stösse eine Stelle hinab oder hinaufdrücken, in einer Breite, die von der Höhe des Tones (d. h. der Schnelligkeit der Stösse) abhängt, und die also die Wellenbreite ist: so nehmen successiv die angränzenden gleich breiten Räume eine entgegengesetzte Lage an. So gelangt in unendlich kleinen Zeiträumen jede Welle an den Rand des Cylinders, von dem sie zurückgeworfen wird, und nun in umgekehrter Lage ihrer Biegungen wiederum ihren Weg verfolgt. Vermöge des Durchschnittes der vorher aufwärts, nun abwärts, oder umgekehrt gerichteten Wellenbahnen, entstehen die Orte, welche gar keine Bewegung erhalten, und in welchen, da sie von dem Mittelpuncte des Stosses gleich weit abstehen, der dahin geworfene Sand sich in ruhenden Kreislinien sammelt. Es ist also auch hier anfangs eine fortschreitende Schwingung vorhanden, die aber sofort in eine stehende übergeht, welche die Ursache, wie aller Klangfiguren, so auch dieser ist. Nun ist ohnschwer zu begreifen, dass, wenn der erregende Impuls nicht normal auf einen Punct, sondern schief oder in einer gewissen Ausdehnung, wenn er unterbrochen oder ungleichförmig wirkt, alsdann der Lauf der Wellen auch gestört werden, und ihre symmetrische Vertheilung um einen Punct vielfache Beschränkungen erleiden, und dass dieses besonders bei den tieferen Tönen, wo die Wellen breiter und langsamer sind, eintreffen müsse. Wird die Erregung durch die longitudinalen Schwingungen von Luftsäulen oder Stäben vermittelt, so bringen die ebenmässigen, normal gegen die Flächen gerichteten Contractionen und Expansionen auch in diesen am ehesten gleichartige Figuren hervor, was nicht der Fall seyn wird bei den schräg anschlagenden Zinken einer Stimmgabel, und noch weniger bei einem gewaltsam an die Mem-

bran andringenden Luftstrome, dessen anfängliche Wirkung eben so unregelmässig seyn mag, als es bekanntlich der Einfluss des Mundstückes bei Pfeifen und Flöten ist. Dieser Ansicht zu Folge entspricht also jedem Ton eine Zahl von Ringen, deren Zwischenraum für jeden Ton von verschiedener Breite ist. Je geringer die Zahl der Ringe, desto leichter und häufiger ihre Verbiegungen, die aus ein- und auswärts gekrümmten, verengten und erweiterten Schlangenlinien bestehen, die in ihrer Totalität oft gar nicht Platz finden auf der Scheibe. So kömmt es, dass, je nachdem diese oder jene Stelle derselben zum Tönen veranlasst wird, stets ein anderer Theil des verzerrten Kreises zum Vorscheine kommt, und dann wie eine neue Figur aussieht. Das Gleichbleibende dabei würde die Breite der Zwischenräume seyn, wenn sie sich bei den vielartigen Krümmungen nur bestimmen, oder die Theile, die zu dem einen und dem andern Ringe gehörten, immer unterscheiden liessen. So glaube ich auch, dass die von mir (wie oben bemerkt worden) bei den tiefsten Tönen beobachteten einfachen oder doppelten Durchmesser nichts anderes, als schwach gebogene Segmente eines Kreises sind. Wenigstens erhielt ich mit langen Orgelpfeifen (Stäbe die einen so tiefen Longitudinal-Ton geben sind wohl kaum zu handhaben) ganz entschiedene Andeutungen von einfachen Kreisen.

Diese aus der Natur der Erscheinung entsprungene Ansicht stimmt nicht mit den Gedanken überein, die *Chladni* (Akustik 1802. § 64. S. 78.) über die Schwingungsart eines gleichförmig gespannten Paukenfelles vorgetragen hat. Auf einer Pauke lassen sich jedoch, wie ich mich überzeugt habe, durchaus keine Klangfiguren darstellen, und seine Gedanken hierüber sind also blose Vermuthungen. Er führt die Erfahrungen des Grafen *Giordano Riccati* an, der an einer Pauke, die B als den tiefsten Ton gab, auch den Ton a, welcher beinah eine Octave höher und den Ton $\bar{e}$, welcher wieder um eine Quinte höher ist [wahrscheinlich durch ein Spiel des Zufalls] erhielt. Damit nun die von demselben angenommene Vergleichung mit den Schwingungen einer Saite naturgemäss wären, müssten auf einer Pauke

die Figuren, wenn es je gelänge sie darzustellen, so fortschreiten: 1) beim tiefsten Tone schwingt die ganze Fläche; 2) ein Durchmesser als Knotenlinie; 3) ein Kreis als concentrische Knotenlinie; 4) ein Kreis von einer geraden Linie durchschnitten; 5) zwei Kreise u. s. w. Auch nimmt er an, dass mehrere gerade Knotenlinien, die sich in der Mitte durchschneiden, vorkommen könnten. Ich habe jedoch von solchen geraden Linien, die entsprechend jenen Fortschreitungen, besonders bei den höheren Tönen sich zeigen müssten, auf unseren Membranen, die an Erregbarkeit das Paukenfell unendlich übertreffen, bei keiner Art von Schwingungen etwas wahrnehmen können.

9. *Figuren auf viereckigen Scheiben.*

Was ich früher nicht zu Stande bringen konnte, Töne und Figuren auf Membranen, die über viereckige Rahmen gespannt sind, hervozubringen, das gelang mir, als ich hierzu eine überaus dünne und gleichförmige Membran anwandte und sie, nach mancherlei vergeblichen Versuchen, ziemlich gleich gespannt über den Rahmen brachte. Sie zeigte der Hauptsache nach ganz dieselben Phänomene, als die über Cylinder gespannten Häute, nur mit dem Unterschiede, dass, wegen der nicht zu vermeidenden straffern Anziehung an den Ecken, die Kreise mehr gestreckten Ellipsen ähnlich und die Figuren überhaupt mehr gezerrt erschienen. Somit ist also bewiesen, dass für das Wesen der Erschütterung die angränzenden Seitenwände wenig beitragen, sondern Alles von dem ursprünglich erschütterten Punct und seiner Umgebung ausgehe; anders als bei starren Scheiben, wo die inneren Knotenlinien sich ganz nach der äussern Begränzung richten. Hiermit zu vergleichen ist das Verhalten der Farbenfiguren in polarisirtem Lichte, die bei schnell abgekühltem Glase sich nach der äussern, willkürlich abzuändernden Form modeln, während sie in wirklichen Krystallen eine von der zufälligen Begränzung unabhängige Bildung zeigen.

Gelegentlich will ich hier noch anführen, dass man vermittelst des eben bezeichneten Verfahrens, Longitudinal-

töne an Stäben zu erzeugen, auch in Flüssigkeiten Figuren hervorrufen kann. Während das eingebogene Ende sich darin befindet, bleiben die Töne ungeändert, aber eine grosse Menge zarter Kreise bilden sich um dasselbe. Zieht man es, indem es schwingt, heraus, z. B. aus Wasser, so sprützt dieses in feinen Tropfen weit umher. Auffallender ist dieses noch beim Quecksilber, wo, so wie man das tönende Ende hineinhält, ein eigenthümlich klapperndes Geräusch entsteht, die Kreise sich entwickeln und ein Regen der feinsten Tröpfchen herumsprüht.

Bestätigende Wiederholung.

Die mitgetheilten Thatsachen nnd Erklärungen bedürfen, um erschöpfend und befriedigend zu seyn, vor ihrer Aufnahme in dem Gebiete der Physik, noch der Bestätigung und Weiterförderung von anderen Seiten. Besonders erwarte und wünsche ich dieses von der versuchten Zurückführung der vielartigen Klangfiguren auf wenige regelmässige; um so mehr, als ich anfangs an der Möglichkeit dazu verzweifelte, und als sich mir endlich jener Ausweg darbot, ihn nur mit Zagen ergriff und mir Bedenklichkeiten dagegen genug einwandte.

Erfreulich ist es mir, nun von dem ersten Theile meiner Versuche beifällige Wiederholung erfahren zu haben, und ich erlaube mir in dieser Beziehung folgende Stelle aus einem Briefe des Herrn *Schnyders von Wartensee*, eines berühmten Tonkünstlers und eiferigen Naturforschers, der mir seit Jahren befreundet ist, hier einzuschalten.

Frankfurt a. M. den 19. August 1832.

„Es treibt mich, Dir sogleich anzuzeigen, dass wir gestern vor einer zahlreichen Sitzung des physikalischen Vereins einen wohlgelungenen Versuch Deiner schönen Entdeckung, wie Membranen zu einem dauerhaften und regelmässigen Vibriren zu bringen, gemacht haben, und dass dieses Experiment alle sehr erfreuete und interessirte. Wir entnahmen das Verfahren Deiner Angabe in dem *Schweigger*'schen Jahrb. und Herr *Albert*, Vater, brachte mehrere sehr schöne Blasen von Kautschuk zu Stande, die

über 1½ Fuss im Durchmesser hatten, ohne die Flasche des Gummi durch Einlegen in Quecksilber am Halse vor der auflösenden Kraft des Schwefeläthers zu schützen. Die Membranen waren sehr schön, zart und gleich. Wir überspannten 8 bis 10 Cylinder von 4 bis 10 Zoll Durchmesser und nach einigen Versuchen, die wegen Neuheit des Verfahrens noch ein bloses Suchen waren, erzeugte sich auf ein Mal ein Ton, rein, deutlich, dauerhaft und von einer solchen Wirkung, dass ein anwesender tüchtiger Physiker und Arzt erklärte, noch nie habe ein Ton so auf seine Nerven gewirkt. Wir brachten nun nach Willkür eine grosse Menge von Tönen hervor, sowohl einzelne als zusammengesetzte, z. B. die sehr scharfe grosse Terz, und da ich beim langsamen Verändern des Punctes, wo die Luftröhre die Membran berührt, ein Durchziehen von einem Ton in den andern hörte (so wie wenn schlechte Sänger singen, oder wie es auf der Geige klingt, wenn man auf einer Saite mit einem Finger von einem Ton zu dem andern rutscht): so kann man mit Recht sagen, dass diese Membranen eine unendliche Menge von Tönen zu erzeugen im Stande sind; denn zwischen zwei Tönen, mögen sie sich noch so nahe seyn, liegen unendlich viele Töne, die man beim Durchziehen von einem Ton in den andern alle hören muss. Besonders schön war es, wenn die Membran den tiefsten Ton, ihren Grundton, das Eins der bekannten akustischen Progression angab, weil in diesem Einen Tone der reinste Dur-Dreiklang, das wunderschöne Resultat der aliquoten Theile sich hören liess, und das weit zarter, als das süsseste Lispeln der Aeolsharfe, aber ohne das dynamische Wogen dieser, sondern stetig. Wir hatten auch einen Cylinder von Holz, eine alte runde Schachtel, von etwa 10 Zoll Länge, mit der Membran überzogen, und bekamen gleiche Wirkung wie beim Glase, nur etwas weniger stark. Die Figuren zeigte der darauf gestreute Sand deutlich, aber nicht so scharf, wie bei den starren Flächen, was ich noch dem Umstande zuschreibe, dass die Membranen, weil wir viel Interesse hatten, den Versuch recht bald zu machen, noch nicht ganz trocken waren, und also der Sand noch etwas

klebte und am Rande der schwingenden Flächen gegen die Linien hin, wegen geringerer Wurfkraft, liegen blieb."

Möchte es doch der verdiente, durch so treffliche Hülfsmittel der mechanischen Kunst und Intelligenz unterstützte, physikalische Verein in Frankfurt übernehmen, auch die Fortsetzung meiner Versuche einer Wiederholung zu unterwerfen, und damit sie selbst weiter zu bilden und zu vervollkommnen.

Zur Geologie.

Die Bedeutung der Mineralquellen und der Gasexhalationen bei der Bildung und Veränderung der Erdoberfläche,

dargestellt nach geognostischen Beobachtungen und chemischen Untersuchungen,

von

Gustav Bischof *).

Zweiter Abschnitt.

Bildung des Schwefels in und durch Mineralquellen, durch Schwefelwasserstoffgas- oder Schwefeligesäuregas-Exhalationen oder durch vulkanische Wirkungen. Fortführung des Gypses durch Quellen, und Bildung desselben, mit und ohne Schwefel, durch Schwefelwasserstoffgas- und Schwefeligesäuregas-Exhalationen. Bildung verschiedener Schwefelmetalle aus aufgelösten schwefelsauren Salzen und durch Schwefelwasserstoffgas-Ströme. Entstehung der Schwefelquellen.

Ehe ich zu den eigentlichen Gegenständen dieses Abschnittes komme, sey es mir erlaubt, einige nachträgliche Untersuchungen, welche ich seit dem Drucke des ersten Abschnitts unternommen habe, und die theils zur Erläuterung, theils zur Bestätigung meiner dort entwickelten An-

*) Fortsetzung von B. IV. S. 377—409.

sicht dienen mögen, so wie auch einige nachträgliche, auf Schwefelkies-Bildung bezügliche, Bemerkungen hier anzuführen.

Die Mineralquelle, in welcher ich Schwefelkies gefunden hatte (S. 131 ff. des ersten Abschnittes), habe ich seitdem analysirt und in 10000 Theilen dieses Mineralwassers folgende Bestandtheile gefunden:

Schwefelsäure, wasserfreie, ...	0,1666	Thle.
Salzsäure, wassserfreie, ...	0,0957	„
Kohlensaure Alkalien und Alkalien, gebunden an Schwefelsäure u. Salzsäure, ...	2,8913	„
Kieselerde	0,3338	„
Eisenoxyd	0,8220	„
Thonerde eine Spur		
Kohlensaurer Kalk mit sehr merklichen Spuren von Strontian	4,7565	„
Kohlensaure Magnesia	4,4069	„
	13,4728	

Man sieht, dass die Schwefelsäure nur $\frac{1}{60024}$ des Mineralwassers beträgt, und gleichwohl wurde sie durch organische Substanzen zersetzt, und daraus Schwefelkies gebildet. Es enthalten 0,1666 Schwefelsäure 0,0669 Schwefel, welche 0,0572 Eisen zur Schwefelkiesbildung fordern. In dem Mineralwasser sind aber 0,5698 Eisen enthalten, also nahe 10 Mal so viel, als zur Schwefelkiesbildung erfordert wird. In dem Mineralwasser ist die Schwefelsäure ohne Zweifel an die Alkalien gebunden; nehmen wir an, an Natron: so beträgt die Menge des schwefelsauren Natrons 0,2961 oder $\frac{1}{33772}$ des Mineralwassers.

In den Thermen von *Chaudesaigues* beträgt das schwefelsaure Natron nach *Berthier's* Analyse*) 0,0000335 oder $\frac{1}{26865}$, also noch etwas mehr, als in unserm Mineralwasser. Es dürfte sich daher vollkommen rechtfertigen, was ich in meinem ersten Aufsatze (S. 385.) über die Bildung des Schwefelkieses in jenen Thermen, welche *Longchamp* für schwierig zu erklären hält, gesagt habe.

Die durch die beiden vorstehenden Untersuchungen bestätigte, Bildung von Schwefelkies in so sehr verdünnten

*) *Annal. de chim. et de phys.* T. XXXII. S. 298

Auflösungen schwefelsaurer Salze durch organische Substanzen thut überdiess die Möglichkeit dar, dass sich überall auf unserer Erde Schwefelkies erzeugen könne, wo nur Wasser die Ackererde auszulaugen Gelegenheit hat; denn dieselbe hält gewiss stets so viele, von verweseten Vegetabilien herrührende, schwefelsaure Salze, dass leicht solche, und vielleicht noch concentrirtere Auflösungen entstehen können. Uebrigens kann es leicht seyn, dass selbst in mehr, als mit der 30000fachen Menge Wassers verdünnten Auflösungen schwefelsaurer Salze noch Schwefelkiesbildungen erfolgen können. Wegen des andern Bestandtheils des Schwefelkieses brauchen wir nicht verlegen zu seyn, da das Eisen zu den am allgemeinsten verbreiteten Stoffen gehört.

Von dem zweiten Mineralwasser, das mit Zucker versetzt worden, und worin ich nach 3½ Jahren die Bildung von Schwefelkies beobachtete, hatte ich Gelegenheit, mir einige gewöhnliche Krüge zu verschaffen, die im Frühjahr 1827, *ohne Zusatz von Zucker*, gefüllt und seitdem im Keller aufbewahrt worden waren. Das Wasser dieser Krüge war völlig geruchlos, noch ziemlich reich an Kohlensäure, aber etwas trübe von ausgeschiedenem Eisenoxydhydrat. Ich bestimmte blos die Menge der Schwefelsäure dieses Mineralwassers und fand, unter der Voraussetzung, dass sie an Natron gebunden war, in 10000 Theilen Wasser 0,4944 Theile schwefelsaures Natron. Die Analyse eines im Frühjahr 1827 frisch geschöpften Wassers lieferte damals 0,781 Th. schwefelsaures Natron in 10000 Th. Wasser (nicht 1,098 Theile, wie durch einen Schreibfehler im ersten Abschnitte B. 64. S. 381 angegeben worden). Diese Differenz von 0,2866 Theilen war mir auffallend. Beobachtungsfehlern konnte sie nicht wohl zugeschrieben werden, da die Schwefelsäure gerade zu denjenigen Bestandtheilen gehört, welche sich in den Mineralwassern mit der grössten Schärfe bestimmen lassen. Eine Veränderlichkeit des schwefelsauren Natrons in diesem Mineralwasser kann ich um so weniger vermuthen, da die

Wasserquantitäten zu beiden Untersuchungen kurz nach einander im Jahr 1827 geschöpft wurden. Eine seit fünf Jahren erfolgte theilweise Zersetzung des schwefelsauren Natrons in dem, zwar nicht mit Zucker versetzten, aber doch den natürlichen Extractivstoff haltenden, Wasser kann ich auch nicht voraussetzen, da es auch nicht den geringsten Geruch nach Schwefelwasserstoff und in den Krügen sich auch kein Schwefelkies abgesondert hatte. Diese Differenz hat übrigens auf das, was hier bewiesen werden soll, keinen wesentlichen Einfluss. In dem vorigen Abschnitte (S. 381) habe ich gezeigt, dass in dem mit Zucker versetzten Wasser während 3½ Jahren alles schwefelsaure Natron vollkommen zersetzt worden ist. Da sich nun in einem, seit 5 Jahren gefüllten, unvermischten Wasser das schwefelsaure Natron erhalten hat: so folgt hieraus, dass die Ursache jener Zersetzung einzig und allein der beigemischte Zucker war.

Ich komme nun zum eigentlichen Gegenstande dieses Abschnittes. Schon im ersten Abschnitt ist beiläufig erwähnt worden, dass man Schwefel als Absatz in der Nähe von Mineralquellen findet: so namentlich in der Nähe von *Marienbad.* Ich will nun in diesem zweiten Abschnitte zu zeigen mich bemühen, dass das Auftreten des Schwefels in Mineralquellen und in deren Nähe keineswegs eine blos locale, sondern eine ziemlich häufig vorkommende Erscheinung ist. Daran werden sich von selbst Betrachtungen über sein häufiges Vorkommen und die Art seiner Entstehung reihen.

Die *Badener* Schwefelwasser *) setzen überall, wo sie unter oder über der Erde längere Zeit fliessen, den sogenannten Schwefel- oder Badeschlamm ab. Derselbe ist seinem äussern und innern Gehalte nach zweierlei: der *unterirdische*, welcher unter der Erde, wo die Luft we-

*) *Schenk, die Schwefelquellen von Baden in Niederöstereich.* Baden 1817. S. 64. Im Auszug in dieser Zeitschrift. Bd 27. S. 174.

niger Zutritt hat, in dem natürlichen oder künstlichen Laufe der Schwefelwasser (durch hölzerne Röhren) sich absetzt; der *oberirdische*, welcher überall erscheint, wo die Schwefelwasser frei und unbedeckt abfliessen, folglich auch dem Zutritte der Luft gänzlich ausgesetzt sind. Jener erstere enthält 90 Proc. Schwefel und ausserdem Chlorcalcium, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, kohlensaure Kalkerde und kohlensaure Magnesia. Der oberirdische, noch ganz von dem darüber fliessenden Schwefelwasser durchdrungen, in ein Gefäss gesammelt, besteht theils aus gelb- theils aus schwarzgrünen faserigen Theilen, welche einen hepatischen Geruch von anklebendem Schwefelwasser verbreiten. Ist aber das Wasser davon ganz abgetrocknet, so erhält man eine grünbraune Substanz von einem ähnlichen Geruche, wie der abgesottene Spinat (Spinacia oleracea L.) hat. Dabei ist derselbe ganz geschmacklos, brennt auch nicht auf glühendem Eisen, sondern giebt nur einen geringen Schwefeldampf von sich.

Aus den *Eilsener* Schwefelquellen *) setzt sich ebenfalls in den Abflussröhren der Wasser pulverförmiger Schwefel mit etwas kohlensaurem Kalk ab, und der Badeschlamm, der seine Entstehung vorzüglich den Ablagerungen der *Julianenquelle* verdankt, hält bis an 15 Proc., so wie der Schlamm aus dem *Augenbrunnen* 4,5 Proc. Schwefel. Diese Schwefelwasser trüben sich der Luft ausgesetzt, schon nach einigen Stunden, und es entsteht ein Niederschlag von Schwefel und kohlensaurem Kalke, wobei auch fast immer sämmtliches Erdharz mit niederfällt **). Die schwefelsauren Salze (Glaubersalz, Gyps und Bittersalz) dieser Schwefelwasser machen die Hauptbestandtheile aus; sie betragen ohngefähr $\frac{6}{7}$ aller fixen Bestandtheile.

Es würde ganz überflüssig seyn, den Schwefel in meh-

*) *Du Menil, neue chemisch-physikalische Untersuchung der Schwefelwasser, wie auch des Badeschlamms zu Eilsen* u. s. w. S. 28.

**) Sollte dieser Niederschlag nicht auch Kieselerde halten?

reren anderen, besonders in neuerer Zeit untersuchten, Schlammbädern nachzuweisen. Ich will unter anderen blos auf folgende aufmerksam machen, in denen Schwefel in grösserer oder geringerer Menge vorhanden ist: 1) in dem berühmten Schlamme von *St. Amand* in *Belgien* *), 2) in den Schwefelschlammbädern zu *Meinberg* **), 3) in dem Badeschlamme zu *Driburg* ***) u. s. w.

Wir betrachten nun die Ablagerung festen Schwefels in der Nähe verschiedener Mineralquellen.

Bei dem Fundamentlegen eines neuen Wohnhauses zu *Ems* fand man, wenige Fuss unter der Oberfläche, in der Nähe der dortigen Thermen, natürlichen Schwefel in Form dünner hellgelber Schichten, die als Zwischenlagen das Gestein der nahen Felswand horizontal durchsetzten †). *Kastner* berichtet über dieses Vorkommen, dass die von ihm an Ort und Stelle gesammelten Fragmente theils aus dünnen, flachen Stückchen eines grauen, schaligen, gemeinen Quarzes, theils aus einem, wie es scheint, stark

---

*) *Du Menil* a. a. O. S. 77. Anm.

**) *Brandes, die Mineralquellen und Schwefelbäder zu Meinberg.* Lemgo 1832. (S. 227. 326. 326 u. 367.) Sehr interessant ist die auf vielfache Beobachtungen in *Meinberg* gegründete Erfahrung, dass die Schlammbäder daselbst nach mehrmaligem Gebrauch an Schwefelgehalt zunehmen. So fand *Brandes* in einem Pfunde Schlamm, wie er zum Baden gebraucht wird, 4,614 Gran Schwefelnatrium; dagegen in der gleichen Menge Schlamm aus einem Bade, das schon fünfmal gebraucht worden war, 15,582 Schwefelnatrinm. Da der Schlamm zum Baden vorher den heissen Wasserdämpfen ausgesetzt wird: so wird in dieser erhöheten Temperatur ohne Zweifel die Zersetzung der schwefesauren Salze durch organische Substanzen sehr begünstigt. Auch die *Meinberger* Schwefelquelle entwickelt fortwährend beim Erhitzen Schwefelwasserstoff. — Noch verdient bemerkt zu werden, dass bei Aufräumung und Fassung der dortigen Quellen (1767) unter den ausgeworfenen Steinen viel Schwefelkies gefunden wurde. (S. 223)

***) *Witting* in den *Ann. d. Pharm.* von *Brandes* u. s. w. B. I. H. 3. S. 300.

†) *Kastner* in dessen *Archiv.* B. XI. S. 268.

verwitterten, gelblich- und graulichweissen, entfernt Bimsstein ähnlichen, leicht zerreiblichen Quarz, in Form kleiner, mehr oder weniger krummlinig begränzter Stückchen, bestanden, zwischen welchen die Schwefelschichten lagerten. Keine dieser Schichten war pulverig oder erdig, und keine hatte auch nur entfernte Aehnlichkeit mit jenem Schwefel, der sich aus schwefelhaltigen heissen Quellen abzusetzen pflegt, namentlich nicht mit einem dergleichen Schwefel der *Aachener* Schwefelquellen. *Kastner* hält es daher für gewagt, zu behaupten, es sey dieser Schwefel durch Zersetzung von schwefelsauren Salzen, z. B. mittelst Infusorien und organischer Ueberreste erzeugt; wiewohl Spuren solcher Zersetzungen — namentlich das Wasser des *Kesselbrunnens* zu *Ems* — darbietet, wenn es zur Sommerszeit mehrere Stunden ruhig steht. Spuren von Bitumen fanden sich in einem der Stückchen, aber leider in zu geringer Menge, um darüber mit Gewissheit entscheiden zu können. *Kastner* hält es daher für weniger gewagt, diesem Schwefel vulkanischen Ursprung zuzuschreiben.

Obgleich ich das Vorkommen dieses Schwefels nicht aus eigener Anschauung, sondern nur aus dieser Beschreibung kenne, so scheint mir doch gerade die Schichtung des Schwefels zwischen Quarzgeschieben, welche in der dortigen Gegend sehr verbreitet sind, so wie das ähnliche Vorkommen desselben in der Nähe anderer, schwefelsaure Salze haltender, Mineralquellen, sehr für seinen neptunischen Ursprung zu sprechen *).

Die Thermen des *Montiron* am östlichen Abhange des *Euganèischen* Gebirges entwickeln nach *von Andrejiewsky* *), neben Stickgas und Kohlensäuregas, auch Schwefelwasserstoffgas. Oberhalb der Quellen scheint sich das

---

*) Bekanntlich halten die *Emser* Thermen schwefelsaure Alkalien, obgleich als untergeordnete Bestandtheile.

*) *De thermis Aponensibus in Agro Patavino.* Berolini 1831. — Auch in v. Gräfe's und v. Walther's *Journ. für Chirurgie* u. s. w. B. XV. S. 350 und auszugsweise in den *Ann. d. Pharm.* von Brandes, Geiger und Liebig. Bd. I. H. 3. S. 304.

letztere durch die atmosphärische Luft zu zersetzen, und einen Absatz von Schwefel zu bewirken, von dessen Gegenwart am *Montiron* schon ältere Schriftsteller sprechen. Zur Zeit des Aufenthaltes des Verfassers in *Abano* wurde der Boden des Destillirhauses aufgebrochen. Er lag so über den vielen Quellen, dass sich an den entgegengesetzten Seiten Oeffnungen befanden, durch welche die atmosphärische Luft frei eindringen konnte. Nach Entfernung einiger Bohlen erschien die innere rauhe Fläche voll zahlreicher krystallinischer und pulveriger Schwefelkrusten. Bei genauer Nachforschung fand *von Andrejiewsky* auch im Tuff der heissen Sprudel mit einem dünnen Schwefelanflug ausgekleidete Höhlungen. Die Menge des Schwefels im Destillirhause war sehr gross, weshalb die Zersetzung lange gedauert haben dürfte.

In den *Abaneser* Quellen selbst beobachtet man mitunter ein zartes, schwimmendes, metallisch glänzendes Häutchen, welches *von Andrejiewsky* für *Schwefeleisen* hält, das der durchstreichende Schwefelwasserstoff niederschlägt. Diese Vermuthung gewinnt durch die im vorigen Abschnitte mitgetheilten Erfahrungen sehr an Wahrscheinlichkeit. 12 Unzen des Thermalwassers enthalten nach seiner Analyse 0,1 Gran Eisenoxydul.

Ueber das ausgezeichnete Vorkommen des Schwefels in den *Aachener* Schwefelquellen, berichtet *Monheim* *) Folgendes: „Die *Kaiserquelle* übertrifft an Reichhaltigkeit der Bestandtheile alle übrigen Mineralquellen der Stadt, an Schwefelgehalt aber, wie solches schon *Williams* im Jahre 1772 richtig bemerkte, alle Schwefelwasser Europa's, ja ich möchte sogar behaupten, alle Schwefelwasser der Welt (?)". Wenn nämlich zufällig der sehr grosse Stein, der die *Kaiserquelle* überdeckt, während vieler Jahre (z. B. während 20 Jahre) nicht abgenommen worden, was ohne Beitritt der städtischen Behörde nicht geschehen darf, und in der Regel nur für Monarchen geschieht: so hat man schon

*) *Die Heilquellen von Aachen, Burtscheid* u. s. w. Aachen u. Leipzig 1829. S. 169.

mehrmals von diesem Stein und von den Wänden des Brunnens, über dem Wasserspiegel, zwei Centner des reinsten, von allen Beimischungen freien, Schwefels abgenommen. *Monheim* sucht diesen Schwefelabsatz durch die Annahme zu erklären, dass das aus den *Aachener* Schwefelquellen sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas überschüssigen Schwefel enthalte, den es durch heftige Einwirkung von Hitze und vermehrten Druck noch aufzulösen gezwungen worden, bei Abnahme der Temperatur und des Luftdrucks aber wieder fahren lasse und absetze *).

---

*) Gegen diese Annahme dürften sich wohl einige Erinnerungen machen lassen: 1) kennen wir keine Verbindung des Schwefelwasserstoffes mit überschüssigem Schwefel im gasförmigen Zustand; existirte eine solche wirklich, so müsste sie sich auch künstlich darstellen lassen, was freilich bis jetzt noch nicht versucht worden ist; 2) fand *Monheim* selbst, (S. 200 Anm.) dass Säuren aus dem *Aachener* Schwefelwasser sehr viel Schwefelwasserstoffgas entwickeln, ohne dass aber auch die mindeste Spur von Schwefel dabei gefällt wird. Daraus folgt von selbst, dass die im Wasser enthaltene Schwefelverbindung (Schwefelnatrium) derjenigen entspricht, die durch Zersetzung eines neutralen schwefelsauren Salzes (Glaubersalz) entsteht: d. h. dass sie das *erste Schwefelnatrium* sey. Diess ist auch *Monheim's* Ansicht; allein wenn er anführt, dass das durch Zersetzung des Glaubersalzes durch Kohle in der Schmelzhitze erhaltene Schwefelnatrium bei Zusatz von Säuren ein Schwefelwasserstoffgas giebt, welches er als überschwefelt betrachtet: so ist dieses nicht ganz gegründet; denn das erste Schwefelnatrium wird, wenn es ganz rein ist, durch Säuren ganz in Schwefelwasserstoff und Natron zersetzt, ohne dass sich Schwefel absetzen oder ein überschwefeltes Schwefelwasserstoffgas entstehen kann. Dass sich aus demselben nach 24 Stunden ein kleiner Theil Schwefel herausschlug, wie diess bei dem aus den *Aachener* Schwefelwassern ausströmenden Schwefelwasserstoffe der Fall ist, beweist also im Gegentheile, dass auch dieses nicht als überschwefelt betrachtet werden kann. Der ausgeschiedene Schwefel ist eine gewöhnliche Erscheinung, welche man beim Aufbewahren von Schwefelwasserstoffgas über Sperrungswasser, selbst in ausgekochtem, und nachher mit Schwefelwasserstoffe geschwängertem, und vor dem Zutritte der Luft verwahrtem Wasser (vgl. *Kirwan* in *Crell's* Ann. 1787.

Da die Schwefel-Ablagerungen, welche in der Nähe anderer Schwefelquellen, ja sogar blos schwefelsaure Salze haltender Mineralquellen, so häufig vorkommen, wie die oben angeführten Beispiele hinlänglich darthun, ganz gewiss nicht aus Schwefelwasserstoff, welches überschüssigen Schwefel enthielt, entstanden sind: so dürfen wir aus gleichen Wirkungen wohl auf gleiche Ursachen schliessen, und müssen daher *Monheim's* Ansicht nicht für wahrscheinlich halten. Dessgleichen scheinen auch die Beobachtungen *Breislak's* *) gegen die Ansicht meines verehrten Freundes

B. I. S. 32 u. 38 und *Berthollet* in *Scherer's* Journ. B. I. S. 383) beobachtet. 3) Aus dem eben Angeführten folgt von selbst, dass der Schwefelabsatz in den *Aachener* Quellen ebenfalls von gewöhnlichem zersetzten Schwefelwasserstoffe herrührt. Dass diese Zersetzung bei der hohen Temperatur des Wassers durch atmosphärischen Sauerstoff unter Wasserbildung erfolge, ist sehr wahrscheinlich. Wollte man dagegen einwenden, dass die Localverhältnisse des *Kaiserbades* keinen, oder doch nur einen beschränkten Zutritt der Luft gestatten: so ist darauf zu erwidern, dass der bedeutende Stickgas-Gehalt in dem aus der *Kaiserquelle* sich entwickelnden Gase sehr für die bereits erfolgte Absorption des Sauerstoffgases spricht. (Vgl. *Monheim* a. a. O. S. 230 u. 231). 4) Auch die bekannte Erscheinung eines Schwefelanfluges, welche man bei Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen oder aus erstem Schwefelkalium in den Gasentwickelungsröhren wahrnimmt, spricht für die Schwefelausscheidung aus gewöhnlichem Schwefelwasserstoffgas. 5) Endlich, wenn auch, im Innern der Erde, Schwefelwasserstoffgas, wie *Monheim* annimmt, durch heftige Einwirkung von Hitze und vermehrtem Drucke, noch Schwefel aufnehmen könnte: so würde dieser „nicht chemisch damit verbundene Schwefel" doch wahrscheinlich von dem im Wasser enthaltenen Schwefelnatrium ergriffen und dieses auf eine höhere Schwefelungsstufe gebracht werden. —

Die Coëxistenz von Schwefelkalium und Schwefelwasserstoff in einem Wasser, ohne dass sich beide zu Hydrothionkalium verbinden, wie *Monheim's* sorgfältige Versuche (a. a. O. S. 201. Anm.) darthun, ist übrigens bemerkenswerth.

*) *Lehrbuch der Geologie*, übersetzt von *von Strombeck*. B. 2. Braunschweig. 1820. S. 262.

zu sprechen. Nach diesem Naturforscher ist nämlich: „das Schwefelwasserstoffgas das Mittel, dessen sich die Natur jetzt bedient, um den Gyps und Schwefel, sowohl in der *Solfatara* von *Puzzuoli*, als auf den *Aeolischen* Inseln, und in den Niederschlägen mehrerer hepatischer Mineralwasser zu bilden.“ So fand er *) eine Menge Schwefel als Absatz aus den Schwefelwassern unter *Pujo* bei *Garigliano*, aus denen bei *Sarno*, und aus denen bei den Alten so berühmten bei *Castel a Mare*, über welchen allen ein Nebel von Schwefelwasserstoffgas hängt. *Breislak* hatte vielfach das Vergnügen gehabt, in der *Solfatara* von *Puzzuoli* die verschiedenen Erzeugnisse zu beobachten, welche aus der Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases hervorgehen. Die inneren Wände der Spalten, aus welchen das ausserordentlich erhitzte Gas hervordringt, zeigen keine bemerkenswerthe Erscheinung; wenn aber das Gas sich mit der atmosphärischen Luft vermengt, so erblickt man, wenn seine Hitze sehr stark ist, an den Wänden der Spalten kleine Wassertropfen, die sich allmälig vergrössern und eine längliche Gestalt annehmen. Beobachtet man sie von dem ersten Augenblick ihrer Entstehung an, so sieht man in ihnen einige gelbe Staubpünctchen, die sich in eben dem Masse mehren, als der Tropfen wächst. Diese gelben Pünctchen sind Schwefeltheile, welche sich einige Zeit im Kreise herumdrehen, während sich von Zeit zu Zeit ein Stäubchen trennt, um sich an der Stelle, wo der Wassertropfen anhängt, festzusetzen, und hier bilden sich Schwefelfasern. *Breislak* richtete sogar in dem Krater des halb erloschenen Vulkans der *Solfatara* bei *Puzzuoli* einen künstlichen Springbrunnen ein, welcher täglich mehr als 3000 Pinten Wasser lieferte, indem er das Schwefelwasserstoffgas in den Röhren seines künstlichen Springbrunnens kreisen liess, wobei die inneren Wände dieser Röhren sich nach einiger Zeit mit Schwefelkrystallen bedeckt fanden.

---

*) Desssen *Topographia Physica della Campania* etc. Firenze 1798. — Im Auszuge von *Leop. von Buch* in *Gilbert's Ann.* B. .V *S.* 398.

Derselbe erklärt diese Erscheinung ganz richtig aus einer Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch den atmosphärischen Sauerstoff unter Wasserbildung. Ueberzeugendere Beobachtungen über die Bildung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff können wohl nicht leicht angestellt werden. Gerade unter ähnlichen Bedingungen strömt aber das Schwefelwasserstoffgas aus den *Aachener* Quellen.

Ehe ich diesen Gegenstand weiter verfolge, sey mir erlaubt, noch an das schon im vorhergehenden Abschnitt (S. 381) erwähnte gleichzeitige Vorkommen von Schwefelkies auf dem Boden des Quellenbeckens zu *Aachen*, da, wo die Quelle aus der Gebirgsscheide zwischen jüngerer Grauwacke und Uebergangskalkstein hervorsprudelt, zu erinnern. Dieses Vorkommen ist desshalb besonders merkwürdig, da nach *Monheim* *) die *Aachener* Thermen ganz eisenfrei sind. *Nöggerath* berichtet **), dass jener Schwefelkies einen dünnen, fest ansitzenden Ueberzug auf stumpfkantigen Stücken des Uebergangskalksteins — offenbar vom Wasser losgerissene oder sonst hineingefallene Bruchstücke — bildete. Sollte vielleicht dieser Schwefelkies auf Kosten des Eisenoxyds in dem Kalkstein durch den Schwefelwasserstoff und das Schwefelnatrium des Wassers entstanden seyn? — Das den Schwefelwasserstoff begleitende Kohlensäuregas könnte eine allmälige Auflösung des eisenhaltigen Kalks und somit die Bildung von Schwefelkies begünstigt haben ***). Die von *Berzelius* †) bewirkte

*) A. a. O. S. 184.

**) Diese Zeitschrift B. 49. S. 262.

***) Da das kohlensaure Eisenoxydul durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, (vgl. *Grischow* in dieser Zeitschrift B. 27. S. 188. 189 und 255 Anm.) so können eigentlich Schwefelwasser gar nicht eisenhaltig seyn. Indess zeigen vielfältige Erfahrungen, dass beide Substanzen bei einem gewissen Grade der Verdünnung doch neben einander existiren können, um so mehr, wenn freie Säure (Kohlensäure) vorhanden ist. Selbst überschüssiger Schwefelwasserstoff kann die Fällung verhüten (*Grischow* ebend. S. 190 Anm.). Findet demnach ein unterirdisches Zusammentreffen eines ei-

†) *Poggendorff's* Ann. B. VII. S. 393.

Erzeugung eines dem Eisenoxyde proportionalen Schwefeleisens, wenn wasserfreies Eisenoxyd, bei einer + 100° nicht übersteigenden Temperatur, trocknes Eisenoxydhydrat sogar ohne äussere Wärme, (*Berzelius* 6. Jahresber. S. 164) und des Schwefelkieses, wenn Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, kohlensaures Eisenoxydul, bei einer + 100° übersteigenden Temperatur, die aber noch nicht bis zur völligen Glühhitze geht, den Strömen von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, macht es übrigens nicht einmal nöthig, das Eisen im aufgelösten Zustand anzunehmen. Vielmehr sind in dem *Aachener* Quellenbecken alle Bedingungen gegeben, dass sich wenigstens jenes dem Eisenoxyde proportionale Schwefeleisen bilden könne. Ist dieses aber einmal gebildet, so dürfte, wenn auch die den Siedpunct übersteigende Temperatur fehlt, die weitere Schwefelung um so weniger zu bezweifeln seyn, da die in dem vorhergehenden Abschnitte mitgetheilten Thatsachen die Bildung des Schwefelkieses in kalten Mineralquellen darthun.

Im Besitz einer Quantität Schwefel aus den *Aachener* Schwefelquellen schien es mir interessant, ihn etwas näher zu untersuchen. Derselbe war grösstentheils pulverförmig, doch auch noch theilweise in derben Stücken, leicht zerreiblich, leicht und von blass schwefelgelber Farbe (fast wie der aus einer Schwefelleber niedergeschlagene Schwefel) und hatte hier und da schwarze Puncte auf der Oberfläche. Letztere war sinterartig gebildet, löste sich concentrisch schalig ab, und zeigte auf dem Bruch ein ausgezeichnet faseriges Gefüge, die Fasern rechtwinklich gegen die schalenförmigen Absonderungen gerichtet. In kleinen Quantitäten war eine weisse, stark durchscheinende, krystallinische Substanz in kleinen Blättchen und scheinbar unvollkommenen Krystallen in Partieen von mehreren Linien Grösse dem Schwefel eingewachsen. Alle Stücke

senhaltigen und eines Schwefelwassers Statt, so wird unter gehörigen Umständen Schwefeleisen sich bilden, das, weiterm Zutritte von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, in Schwefelkies sich umwandeln kann.

schienen indess sichtbar diese Substanz nicht zu enthalten.

Der Schwefel, im Wasserbade getrocknet, und nachher in einer Glasröhre bis zum Schmelzen erhitzt, entwickelte nur einen schwachen Hauch von Feuchtigkeit, welches beweiset, dass, wie ich schon früher dargethan habe*), auch dieser natürlich präcipitirte Schwefel kein Hydrat sey. Als ich von diesem Schwefel in einer kleinen Retorte abdestillirte, blieb im Bauch ein schwarzer Fleck zurück; ebenso beim Abbrennen desselben auf einem Platinlöffel. Dieser schwarze Rückstand färbte Papier, wie Holzkohle. Während des Schmelzens in einer Glasröhre entwickelte sich ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff, hierauf aber ein empyreumatischer Geruch nach einer verbrannten organischen Materie. Aus allem diesen ergiebt sich die Gegenwart einer organischen Materie, wahrscheinlich von der thierisch-vegetabilischen Substanz in den *Aachener* Quellen (Glairin, Barègine, Theiothermin) herrührend, die sich mit dem Schwefel abgesetzt hatte. Dieses erinnert an *Vauquelin's* Mittheilung **), wonach es wahrscheinlich ist, dass der grösste Theil des natürlichen Schwefels Bitumen enthält. Sollte vielleicht aller Schwefel, welcher nach der Destillation Kohle zurücklässt, dem Schwefelwasserstoff, welcher so häufig in Gesellschaft organischer Substanzen auftritt, seinen Ursprung verdanken? — Als ein Theil des *Aachener* Schwefels mit Wasser ausgelaugt wurde, reagirte letzteres nicht auf Lackmus; aber es wurde sehr stark durch essigsauren Baryt getrübt. Hieraus folgt, dass in dem Schwefel keine freie Schwefelsäure, wohl aber ein schwefelsaures Salz vorhanden sey. Aus der gleichzeitigen Reaction der ausgelaugten Flüssigkeit auf oxalsaures Ammoniak ergiebt sich, dass dieses Salz Gyps sey. Ebenso verhielt sich die oben bemerkte krystallinische Substanz im Schwefel. Da nach *Monheim's* Analysen die *Aachener* Schwefelquellen keinen Gyps, wohl

---

*) Diese Zeitschrift B. XXXXIII. S. 392 ff.

**) Ebend. B. XXXXI. S. 121.

aber kohlensauren Kalk und kohlensauren Strontian enthalten: so bleibt keine andere Annahme übrig, als dass sich diese kohlensauren Erden zugleich mit dem Schwefel absetzen, letzterer sich nachher theilweise säuert, und so schwefelsaurer Kalk und schwefelsaurer Strontian gebildet werden. Dieses Zusammenvorkommen von Gyps und Schwefel, eine so häufige Erscheinung, zeigt die Möglichkeit der Bildung beider Substanzen aus Schwefelquellen.

Die Bildung von Schwefelsäure in angefeuchteten Schwefelblumen ist übrigens bekanntlich keine neue Erscheinung. Schon *John* *) beobachtete sie. Den *Aachener* Schwefel bewahre ich aber schon seit acht Jahren auf, und von seiner Entstehung her musste er ursprünglich etwas feucht gewesen seyn. Eine recht auffallende Bildung von Schwefelsäure aus feuchtem Schwefel beobachtete einer meiner vormaligen Zuhörer, der Sohn eines Schwefelsäure-Fabricanten. Der Schwefel wurde nämlich auf seiner Fabrik im Keller aufbewahrt; Wasser kam mit demselben in Berührung, und nach einiger Zeit hatte sich dasselbe in verdünnte Schwefelsäure von 10° Beaumé umgewandelt. Die sogenannte englische Schwefelsäure hat bekanntlich 66° B.

Ein ganz ausgezeichnetes Vorkommen von Schwefel in einer Quelle findet sich bei *Lubin*, 3 Meilen von *Lemberg* **). Die Quelle dringt sehr stark gerade von unten herauf, und stösst, nebst kleinen Splittern von Holz, Blättern, zerrissenem Torf und feinem Sand, auch Stücke Schwefels aus, die aschgrau und so gross wie ein Sandkorn, auch wohl kleiner sind. Das sehr stark nach Schwefelwasserstoff riechende Wasser hatte da, wo es nicht geschwind abfliessen konnte, einen Morast gebildet, der mit Torfgrund umgeben ist. Um die Quelle herum scheint der Boden ganz unterhöhlt zu seyn; alles schwankt unter den Füssen und mit Stangen von drei Lachtern Länge kam man

*) Ebend. B. XIV. S. 417.

**) *Walcher*, *Nachricht von der Lubiner Schwefelquelle in Ost-Gallizien, und dem aus selber erhaltenen Schwefel* in *von Moll's Jahrb. der Berg- und Hüttenkunde* B. 4. erste Liefr. S. 195 ff.

in der Quelle noch nicht auf festen Boden. In *Lubin* hatte sich nach und nach ein Vorrath von 500 Centner Schwefel angehäuft, nicht blos aber an diesem Orte, sondern auch zu *Sklo*, westwärts von *Lemberg*, zu *Mikulince* in *Podolien* und an mehreren anderen Orten finden sich Schwefelquellen in Menge. Dass dieser Schwefel von zersetztem Gypse herrührt, liegt ausser allem Zweifel; denn *Walcher* fand, als er in der Umgegend von Lubin kleine Schächte durch die Dammerde bis auf das feste Gestein niedersenken liess, meistentheils zersetzten (phlogistisirten) Gyps mit offenen Spalten und Drusen, in welchen grauer Schwefel sass, so wie ihn die Quelle auswarf. Der Gyps war grau, blätterig, wie Fraueneis und gab einen sehr widrigen stinksteinartigen Geruch, wenn er ein wenig gerieben wurde. Bei Untersuchung einer zwei Stunden entfernten Anhöhe fand sich, dass sie oben aus Selenit, unten aber aus Alabaster und gemeinem Gypse bestehe, in dessen Klüften sich ebenfalls sehr reiner gelber Schwefel findet. Setzt man das Schwefelwasser der freien Luft aus, so bildet sich bald auf der Oberfläche ein zarter Schwefelstaub. Der reine Schwefelschlamm aus dem Bette der Quelle giebt 70 bis 80 Proc. reinen Schwefel, welcher darin mit Bitumen vermengt ist. Sehr merkwürdig würde es seyn, wenn es sich bestätigen sollte, dass der Schwefelabsatz und das Quellwasser Salmiak enthalten.

Diese angeführten Beispiele, welche sich leicht durch viele andere vermehren liessen, reichen wohl hin, das Vorkommen des Schwefels in vielen Fällen durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff und von schwefelsauren Salzen (Gyps, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron) als eine wohlbegründete geologische Thatsache zu constatiren. So ist es uns denn gestattet, auch an solchen Stellen, wo wir gerade keine Schwefelquellen finden, die Bildung des Schwefels auf dieselbe Weise zu erklären, sofern nur nicht die übrigen localen Wasserverhältnisse damit im Widerspruche stehen. Diess scheint namentlich beim Vorkommen des Schwefels in der Braunkohle und im Quarzsande der Braunkohlen - Formation der Fall zu seyn.

*Voigt**) theilt folgende interessante Beobachtung mit: „Vor vielen Jahren, sagt er, erhielt ich eine Partie bituminöses Holz und Braunkohlen aus *Artern*. Ich packte sie aus, und als ich sie einige Monate darauf wieder sah, bemerkte ich feine Krystalle von natürlichem Schwefel auf einigen derselben. Ich traute mir selbst nicht, und glaubte, dass ich diese beim Auspacken vielleicht übersehen haben könnte — und dennoch verliess mich auch der Gedanke nicht, dass sie erst in der Folge daran angeschossen wären. Als ich vor einigen Jahren das Cabinet des Herrn Bergraths *Kessler* zu *Harzgerode* sah, zeigte mir dieser ein ganz ähnliches, nur weit schöneres Stück, mit der Versicherung, dass er diese Braunkohle ganz rein von *Artern* erhalten, in der Folge aber mit diesen schönen Krystallen besetzt gefunden habe, wesswegen er auch einen sehr hohen Werth darauf lege. Hier wurde mir mein Zweifel benommen und eine Thatsache bestätigt, die vielleicht zu den selteneren zu zählen seyn möchte.“ — Eine ähnliche Erscheinung beobachtete auch, wie mir mein Freund, Hr. Professor *Nöggerath* mittheilte, Hr. Dr. *Klöcker* in Cöln. Als nämlich Braunkohle längere Zeit in seinem Mineraliencabinete gelegen hatte, zeigte sich auf derselben ein Anflug von krystallinischem Schwefel.

Diese Thatsachen lassen sich nicht bezweifeln; wie man sich aber die Bildung dieses Schwefels erklären soll, darüber lassen sich verschiedene Hypothesen aufstellen. Es kann derselbe schon in der Masse der Braunkohle präexistirt haben, und durch Efflorescenz auf die Oberfläche getreten seyn, wie diess z. B. der Fall ist bei den aus vulkanischen Gebirgsarten auswitternden Salzen; oder er kann erst durch einen Zersetzungs-Process aus irgend einer Verbindung ausgeschieden worden seyn. Im letztern Falle war er entweder in schwefelsauren Salzen, oder in Schwefelkies enthalten. Die Zersetzung schwefelsaurer Salze

*) Dessen *Versuch einer Geschichte der Steinkohlen* u. s. w. Th. 2. Weimar 1805. S. 165. Anm.

durch Kohlenstoff fände ihre Analogie in den Zersetzungen schwefelsaurer Salze überhaupt, wovon in diesem und in dem vorhergehenden Aufsatze so viele Beispiele angeführt worden sind. Die Verwitterung des Schwefelkieses und die dadurch erfolgende theilweise Ausscheidung des Schwefels ist übrigens ebenfalls eine Erscheinung, der es an analogen Vorgängen in der Natur nicht fehlt. Welches aber auch der wahre Hergang der Sache seyn mag, genug, wir sehen an diesen Beispielen, wie auf ähnliche Weise in den Braunkohlen Schwefel-Ablagerungen entstehen können.

Höchst wahrscheinlich ist auch von gleicher Entstehung der von einem meiner vormaligen fleissigen Zuhörer, von Hrn. *Becks*, im Quarzsande der Braunkohlen-Formation in der Nähe der *Roisdorfer* Mineralquellen entdeckte Schwefel *). Derselbe kommt nicht schichten-, sondern nur nesterweis in dem Sande vor, und betrug in einer zur Untersuchung verwandten Menge des letztern 20 Proc. Da wo er vorkömmt, tritt zwischen die aufgeschwämmte Geschiebe-Auflagerung in dem tertiären Sande noch ein bituminöses Thonlager, welches eine dünne Braunkohlenschicht umschliesst **).

---

*) Diese Zeitschr. B. XXXXIX. S. 269. Ueber das schon früher beobachtete Vorkommen des Schwefels in der Braunkohle s. die Citate in der Beilage zu diesem Aufsatze von *Nöggerath* (S. 275.)

**) Ich habe diesen Schwefel auf Sandhaufen gefunden, welche vor den Sandgruben aufgeschüttet waren. Er erschien in erbsen- bis nussgrossen, zarten lockeren Knollen oder Blumen mit Sand vermengt, auf ähnliche Weise, wie man ihn häufig auf verwittertem Schwefelkiese findet. Da er am häufigsten auf der Spitze des kleinen Sandberges, da, wo derselbe den steilsten Abfall hatte, hervorragte: so hätte man vermuthen können, dass er durch Efflorescenz von Innen heraus gebildet worden wäre, wenn nicht die Vermuthung wahrscheinlicher wäre, dass der aus den Gruben sehr feucht kommende Sand während des Trocknens auf der schiefen Fläche des Sandberges herabgleitete und den in zusammen haftenden Knollen zwischen dem Sande befindlichen Schwefel, einer Efflorescenz ähnlich, zurück liesse.

An kohlenstoffhaltigen Substanzen fehlt es uns hier also nicht; aber auch das Vorhandenseyn einer bedeutenden Menge schwefelsaurer Salze an dieser Stelle zeigen uns die am Fusse dieses Schwefel-Vorkommens entspringenden ergiebigen Mineralquellen *Roisdorf's*, wovon nach meinen Analysen *) die Trinkquelle ohngefähr $\frac{1}{2000}$ schwefelsaures Natron enthält. Blos diese Trinkquelle, die ergiebigste, liefert jährlich an 7949 Pf. Glaubersalz, und darin sind 1795 Pf. Schwefel enthalten. Wenn nun dieses Mineralwasser eine so bedeutende Menge Schwefel zu Tage fördert, darf es uns dann befremden, in seiner Nähe Ablagerungen von Schwefel zu finden? — Kann man nicht folgerecht in einer früheren Periode eine Abscheidung von Schwefel aus zersetztem Glaubersalz annehmen, die mit der Braunkohlenbildung im Zusammenhange stand, mit deren Vollendung aber ebenfalls ihr Ende erreichte, während später und bis auf die heutige Zeit der Rest des vorhandenen Reichthums an Glaubersalz von dem Mineralwasser aufgenommen und fortgeführt wird? — Hierbei ist es für diese Betrachtung ganz einerlei, ob dieses Glaubersalz in den nächsten Umgebungen der Mineralquelle aufgespeichert vorhanden ist, oder ob es erst durch unterirdische Processe auf irgend eine Weise gebildet wird, oder ob es aus fernen Gegenden, vielleicht aus den benachbarten vulkanischen Gebilden, durch Quellwasser herbeigeführt wird. Genug, es muss vorhanden seyn, oder wenigstens dessen Bestandtheile. Uebrigens spricht gerade der Umstand für das Vorhandenseyn oder für die Bildung in den nächsten Umgebungen, dass keine einzige der vielen in den vulkanischen Gebirgsformationen entspringenden Mineralquellen nach meinen Analysen einen so bedeutenden Gehalt von Glaubersalz zeigt, vielmehr die *Roisdorfer* hiervon die reichste unter allen Mineralquellen des *Laacher* Seegebietes, des *Westerwalds* und des *Taunus* ist**). Ich bin also der Meinung, dass das Zusam-

*) *Die Mineralquellen von Roisdorf.* Bonn 1826.

**) Man vergleiche weiter unten.

menvorkommen des Schwefels und des Glaubersalzes in so überwiegender Menge auf eine sehr nahe Beziehung zwischen beiden schliessen lässt.

An die vorstehenden Untersuchungen reihen sich von selbst Betrachtungen über die Wirkungen und Verändederungen, welche die ziemlich häufig auf der Erdfläche verbreiteten Schwefelwasserstoffgas-Exhalationen in Gebirgsgesteinen, die sie treffen, hervorbringen. Die bedeutendsten Veränderungen erleidet gewiss der kohlensaure Kalk durch Schwefelwasserstoffgas, indem vielleicht ein grosser Theil des so häufig vorkommenden Gypses durch Umwandelung des Kalkes mittelst Schwefelwasserstoffgases entstanden ist.

Ueberhaupt ist gewiss der Gyps einer von denjenigen Körpern, welche häufige Localveränderungen erlitten haben. Aus seiner Löslichkeit im Wasser lässt sich auf die einfachste Weise sein Fortführen durch Quellen und sein wieder daraus erfolgter Absatz begreifen. So finden wir ihn in Salzkammern und in Sinkwerken, vorzüglich ausgezeichnet in jenen des *Dürenberges* bei *Hallein*, ferner bei *Hall* in *Tyrol*, und ganz besonders in den sogenannten Kalkschlotten im *Mannsfeldischen*, deren Seitenverzweigungen und darin vorkommenden Höhlen gar häufig mit vollkommenen Ueberzügen von jünger gebildeten, ausgezeichnet schönen Gypskrystallen bekleidet sind.

Es kann daher der Gyps sehr wohl aus den älteren Gebirgen in die jüngeren übergeführt worden seyn. Die Ueberführung des Gypses durch Quellen ist aber gewiss nicht die einzige, welche Statt findet.

Nach den, in dem vorhergehenden Abschnitte mitgetheilten, Beobachtungen dürfen wir es wohl als erwiesen ansehen, dass der Gyps auf nassem Wege durch Kohle zerlegt wird. Es ist also nur die Gegenwart kohlenstoffhaltiger Substanzen und Wasser erforderlich, um eine Zersetzung des Gypses zu veranlassen. Während dieser Zersetzung entwickelt sich aber Kohlensäure, welche wiederum, besonders wenn sie in grösseren Massen einwirkt, eine Zersetzung des gebildeten Schwefelcalciums bewirken

wird*). Die Folge davon ist die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Umwandelung des Gypses in kohlensauren Kalk. Kommen diese Schwefelwasserstoffgas-Ströme, und zwar im erhitzten Zustande**), nach der oben an-

---

*) Nach *Döbereiner's* Versuchen (diese Zeitschrift B. VIII. S. 325) kann eine grosse Menge Kohlensäure eine kleine Menge Schwefelcalcium, und eine grosse Quantität Schwefelwasserstoff eine kleine Quantität kohlensauren Kalk zersetzen. *Henry* d. J. (*Journ. de Chim. medic.* I. S. 257 u. 328. und *Berzelius* Jahresber. 6 Jahrg. S. 91.) leitete durch Auflösungen von kohlensauren Salzen einen anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoffgas, wodurch zuletzt die Kohlensäure vollkommen ausgetrieben wurde, und umgekehrt trieb er mit Kohlensäuregas vollkommen den Schwefelwasserstoff aus Hydrothionsalzen aus; aber diese Versuche glückten nur mit aufgelösten Salzen und nicht mit unauflöslichen, wie z. B. mit kohlensaurer Kalkerde.

Dass Schwefelbaryum-Lösung durch Kohlensäuregas vollkommen zersetzt wird, ist bekannt. Ich bereite mir meinen kohlensauren Baryt immer auf diese Weise. Bei der Zersetzung einer Schwefelcalcium-Lösung durch Kohlensäure verschwindet fast sogleich wieder der Niederschlag, weil er sich in der überschüssigen Kohlensäure auflöset; denn nach meinen Versuchen lösete sich 1 Theil kohlensaurer Kalk, unter dem gewöhnlichen Luftdruck, in ohngefähr 1000 Theile mit Kohlensäure gesättigten Wassers, wenn er aber so eben präcipitirt worden, in einer viel geringern Menge; während 1 Theil Schwefelcalcium sich in 500 Theilen kochenden Wassers, nach *Vauquelin*, löset. Ueberflüssig ist es, zu bemerken, dass das in sauren kohlensauren Kalk umgewandelte Schwefelcalcium nach dem Aufkochen als kohlensaurer Kalk sich niederschlägt.

Solche gegenseitige Zersetzungen, welche von der Menge und auch von der Concentration der Säuren abhängig sind, treten, gemäss des *Berthollet*'ischen Gesetzes, in der That sehr häufig ein. So habe ich gefunden, dass eine sehr verdünnte Auflösung von essigsaurem Bleioxyde (Bleizucker) durch *sehr bedeutende* Ströme *reiner* Kohlensäure fast ganz zersetzt wird, während bekanntlich *starke* Essigsäure die Kohlensäure vollständig aus dem kohlensauren Bleioxyd austreibt; *sehr verdünnte* Essigsäure greift hingegen diese Verbindung kaum an.

*) Diess stimmt auch mit *Cluzel's* (*Ann.* de Chim. T. LXXXIV.

geführten Beobachtung *Breislak's*, mit atmosphärischer Luft in Berührung, so veranlassen sie einen Schwefelabsatz. Sind sie hingegen, wie dieser Forscher bemerkt hat, nicht bedeutend heiss, so bildet sich Schwefelsäure, die sich wieder leicht mit der ersten Erde, welche sie antrifft, verbinden kann. Trifft sie also in höheren Regionen der Gebirge wieder mit Kalk zusammen, so wird wieder Gyps unter Kohlensäureentwickelung entstehen, und auf diese Weise würde sich auch das so häufige Vorkommen des Gypses im Kalk erklären.

Solche hypothetisch angenommene Umbildungen haben gewiss um so mehr Wahrscheinlichkeit, je mehr sie uns auf die Entstehung von Substanzen führen, die in unserer Erdrinde allgemein verbreitet sind. Von dieser Art ist aber die Kohlensäure*).

Nach den, beim Verbrennen des Schwefelwasserstoffs unter beschränktem Luftzutritte Statt findenden, Erscheinungen zu schliessen, dürfte indess häufig Schwefelsäurebildung und Schwefelabscheidung zugleich erfolgen, und diess würde auf eine ungezwungene Weise das Vorkommen des Schwefels neben dem Gyps erklären**). Dafür sprechen auch die von *Breislak****) an den Wassern zu *Sinuessa*, jetzt *Mondragone*, im Königreiche *Neapel*, angestellten Beobachtungen. Befindet sich nämlich eine dieser Quellen in der Nachbarschaft von Kalk oder vulkanischem Tuff, welche in jenen Gegenden sehr häufig vorkommen, so bemerkt man sofort Gyps-, Alaun- und Eisenbeschläge, die mit einem Schwefelstaube bedeckt sind. Der ein-

S. 166.) Beobachtung, dass Schwefelwasserstoffgas durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, unter Absatz von Schwefel, zu reinem Wasserstoffgase wird.

*) Vgl. meine *vulkanischen Mineralquellen*. S. 251 ff., S. 265 ff. und meinen Aufsatz in dieser Zeitschrift B. LVI. S. 149.

**) Vgl. *Leopold von Buch* in *Poggendorff's* Ann. B. III. S. 73. wo derselbe es ebenfalls sehr ansprechend zu beweisen suchte, der Gyps sey sehr häufig ein durch Wirkungen von Innen herauf veränderter Kalkstein.

***) a. a. O. B. II. S. 264.

zige flüchtige Stoff, sagt *Breislak*, welcher sich von diesen Wassern trennt, ist des Schwefelwasserstoffgas, und dieses reicht hin, um Gyps, Alaun, Eisenvitriol und Schwefel hervorzubringen. So sind denn die Beispiele, dass Schwefel und Gyps durch Schwefelwasserstoffgas hervorgebracht wurden, sehr häufig. *Covelli* fand ebenfalls, als er im Juli 1823 in den Krater des Vesuvs hinabstieg, die schönsten Krystallisationen von Gyps und Schwefel, welche von den Fumarolen herrührten. *Breislak* folgert hieraus ganz richtig, dass wohl die Natur auf eben dieselbe Art im Grossen handele, als wir es im Kleinen beobachtet haben. Es möge der Gegenstand unserer Untersuchungen eine kleine Gypsmasse oder eine grosse Gypsschicht seyn: es ist stets dieselbe Substanz, deren Ursprung man zu erforschen strebt, und beide können auf gleiche Weise gebildet seyn, die hervorbringenden Ursachen durften nur von mehr oder weniger Ausdehnung und Stärke seyn. Wenn daher zwar die häufigste und allgemeinste Bildung des Gypses und Schwefels gleichzeitig mit der Bildung des secundären Gebirges zusammenfällt: so kann sich doch diese Bildung zu anderen Zeiten und auf anderen Puncten der Erdoberfläche wiederholt haben; an solchen Stellen nämlich, wo lang dauernde Ausströmungen von Schwefelwasserstoff Statt fanden*). *Breislak* ist der Meinung, dass auf ähnliche Weise die Bildung der so merkwürdigen, sogenannten Gypsformation in der Gegend von *Paris* erfolgt seyn möge.

Um meine oben entwickelte Ansicht von einer gleichzeitigen Entstehung von Gyps und Schwefel im Kalkgebirge durch Schwefelwasserstoff auf empirischem Wege noch mehr zu constatiren, wurden folgende Versuche angestellt.

Kreide, die vorher auf Abwesenheit schwefelsaurer Salze geprüft worden, wurde geschlämmt und mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit angerührt. Durch dieselbe

---

*) Vgl. auch *Boué's* ähnliche Ansichten in *v. Leonhard's* Zeitschrift XXI. S. 10. 70 ff.

liess ich anhaltend 12 Stunden lang Schwefelwasserstoffgas strömen. In der Gasentwickelungsröhre zeigte sich wie gewöhnlich eine Schwefelhaut und ebenso auf der Flüssigkeit. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche stark nach Schwefelwasserstoff roch, wurde auf folgende Weise behandelt. Ein Theil derselben wurde nach und nach mit rauchender Salpetersäure zersetzt, bis aller Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden war, und die Salpetersäure vorstach. Da diese Flüssigkeit wegen des Schwefelniederschlages nicht klar filtrirte, so wurde sie gekocht und nachher filtrirt. Chlorbaryum trübte dieselbe sehr stark. Ein anderer Theil wurde mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyde vermischt, um den Schwefelwasserstoff und das Schwefelcalcium zu fällen. Die Flüssigkeit wurde sogleich mit essigsaurem Baryt versetzt, als nur eine geringe Menge durchfiltrirt war, um zu verhindern, dass nicht etwa das Schwefelkupfer sich oxydiren konnte, welches bekanntlich so leicht geschieht; allein die Flüssigkeit trübte sich. Diese beide Prüfungen zeigen, dass sich während des Einströmens des Schwefelwasserstoffgases in die Kreide Gyps gebildet hatte.

Die rückständige Kreide wurde so lange mit Wasser ausgelaugt, als Bleizuckerlösung noch reagirte, hierauf getrocknet und über der Spirituslampe erhitzt. Es zeigte sich aber weder eine bläuliche Flamme, noch der Geruch nach brennendem Schwefel. Die Kreide enthielt also keinen Schwefel, und es scheint sich folglich in diesem Versuche kein Schwefel, oder doch nur eine äusserst geringe Menge, wie die oben bemerkte Schwefelhaut anzeigte, aus dem Schwefelwasserstoff abgeschieden zu haben, welche sich wahrscheinlich während des Auslaugens zu Schwefelsäure oxydirt hatte.

Es bildet sich aber auch schwefelsaurer Kalk, wenn Schwefelwasserstoffgas in trockenes Kreidepulver strömt. Ich liess dieses Gas drei Mal 24 Stunden in Kreide strömen und letztere 14 Tage lang stehen. Als hierauf die Kreide ausgelaugt wurde, zeigte essigsaurer Baryt Schwefelsäure, und oxalsaures Ammoniak Kalk an.

Da sich in den vorhergehenden Versuchen keine merkliche Zersetzung des Schwefelwasserstoffes zu erkennen gegeben hat: so wurde eine Glasröhre, durch welche dieses Gas geleitet wurde, bis ohngefähr zum Siedepunct erwärmt. Alsbald zeigte sich eine Schwefelhaut und Wassertröpfchen. Die Kreide, in welche das erwärmte Schwefelwasserstoffgas strömte, roch, als der Apparat aus einander genommen wurde, schwach nach Kalkschwefelleber. Wasser, worin diese Kreide ausgelaugt wurde, reagirte zwar stark auf oxalsaures Ammoniak, nicht aber auf Baryt- und Bleisalze. Es war also noch kein schwefelsaurer Kalk vorhanden. Nachdem aber die Kreide mit der Flüssigkeit ungefähr einen Monat frei an der Luft gestanden hatte, zeigte Chlorbaryum die Gegenwart der Schwefelsäure an. Ohne Zweifel hatte sich die zuerst gebildete Kalkschwefelleber durch Oxydation nach und nach in unterschwefeligsauren, schwefeligsauren und zuletzt in schwefelsauren Kalk umgewandelt.

So ergiebt sich denn aus allen diesen Versuchen, dass, wenn sich auch nicht sogleich und unmittelbar Gyps bildet, wenn Schwefelwasserstoffgas in kohlensauren Kalk strömt, doch nach kürzerer oder längerer Zeit stets Gyps entsteht. Was den Schwefelabsatz aus Schwefelwasserstoff betrifft, so hat es seine Schwierigkeit, ihn im Kleinen in bedeutenderen Quantitäten darzustellen; indess war er in den vorhergehenden Versuchen nicht zu verkennen. Allein mehr als alles diess zeigte *Breislak* in seinen, im grossen Massstab an der *Solfatara* von *Puzzuoli* angestellten, Versuchen die Abscheidung des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoffgase, wenn man nicht das häufige Vorkommen des Schwefels in Schwefelquellen als eben so viele Beweise für diese Abscheidung ansehen will.

Nachstehende Rechnung thut dar, dass ungeheure Bildungen von Gyps und Schwefel durch Schwefelwasserstoffgas hervorgebracht werden können.

Ich habe noch keine Gelegenheit gehabt, natürliche Schwefelwasserstoffgasentwickelungen zu messen, und es ist mir auch nicht bekannt, dass ein Anderer solche Mes-

sungen angestellt hätte. Ich habe aber mehrere natürli
Kohlensäure-Entwickelungen gemessen, welche als Ma
stab für Schwefelwasserstoffgas-Exhalationen dienen k
nen. Eine von den vielen Kohlensäure-Exhalationen in
Umgebungen des *Laacher See's*, die von einer Ges
schaft zur Benützung für technische Zwecke acquirirt w
den sind, liefert in 24 Stunden ungefähr 700 Pf. Kohl
säure. Angenommen, diese Gasquelle liefere dem V
lum nach eben so viel Schwefelwasserstoffgas: so wür
diess dem Gewichte nach ohngefähr 500 Pfund betrage
Wenn die Hälfte davon, also 250 Pf., sich ganz zu Schw
felsäure oxydirte, welche sich mit Kalk vereinigte: s
würden sehr nahe an 1000 Pf. wasserfreier Gyps erhalte
Wenn gleichzeitig die übrigen 250 Pf. Schwefelwassersto
durch einseitige Oxydation des Wasserstoffs in Schwefe
und Wasser zerfielen, so würden 234,5 Pf. Schwefel erhalten. Die ganze Menge des Schwefelwasserstoffes, nämlich 500 Pf., liefert durch Oxydation ihres Wasserstoffes 264 Pf. Wasser. 1000 Pf. wasserfreier schwefelsaurer Kalk fordern aber 264, 5 Pf. Krystallwasser, um krystallisirten Gyps zu geben. Man sieht also, dass unter der Voraussetzung, dass die Hälfte des Schwefelwasserstoffs zu Schwefelsäure oxydirt und aus der andern Hälfte der Schwefel abgeschieden werde, durch Oxydation der ganzen Menge des Wasserstoffes gerade die nöthige Menge Krystallwasser für den Gyps erzeugt werden kann.

Wenn auf diese Weise eine solche Schwefelwasserstoff-Exhalation seine Wirkungen auf ein Kalkgebirge nur tausend Jahre lang äussert: so kann ein Gypslager von 461542500 Pf. oder von 3097600 Kubikfuss, und ein Schwefellager von 85692500 Pf. oder von 668691 Kubikfuss gebildet werden. Jenes würde ein Würfel von 146 Fuss oder ein Lager von 556,5 Fuss Länge und Breite und 10 Fuss Mächtigkeit, dieses einen Würfel von 87 Fuss oder ein Lager von 556,6 Fuss Länge und Breite und 2 Fuss Mächtigkeit ausfüllen. Da eine einzige Schwefelwasserstoff-Entwickelung von der angenommenen Mächtigkeit ein solches bedeutendes Gyps- und Schwefel-

hervorbringen kann, was werden erst Strömun-
von Schwefelwasserstoffgas, etwa in der Mäch-
keit, wie die Kohlensäuregas - Exhalationen in dem
acher Seegebiete, die jene einzige Kohlensäure - Exhala-
gewiss hundert Mal übertreffen, für Wirkungen her-
bringen *)? — Gewiss kommt man nicht in Verlegen-

*) Man denke hier nur an die ungeheuren Entwickelungen von Schwefelwasserstoffgas aus der *Solfatara* von *Puzzuoli*, wovon die ehedem höchsten Theile des Kraters zersetzt und von den Wassern fortgeschlämmt worden sind! *Breislak* a. a. O. B. III. S. 474. Ferner an den höchst interessanten Bericht *von Humboldt's* in den *Ann. de chim. et de phys.* October-Heft 1824. *Von Humboldt* fand, (S. 122.) dass das Wasser einer unterirdischen Lagune auf dem Vulkane von *Purace* mit Schwefelwasserstoff geschwängert war, ebenso (S. 131) dass ein Bach, welcher vom *Pic de Tolima* herabkommt, stark nach eben diesem Gase roch, woraus er (S. 127) das, was die Einwohner von *Quito* von dem stinkenden Geruche, der bisweilen, während grosser Eruptionen, an der Seite der Vulkane herabkommenden Wasser erzählen, erklärt.

Von ganz besonderm Interesse, und die obigen Ansichten vollkommen bestätigend, ist ein neuerer Bericht *von Humboldt's* über einen neu entstandenen, oder vielmehr nach längerer Ruhe wieder erwachten, Vulkan der *Andes-Kette* im Neuen Continente. (*Poggendorff's* Ann. B. XVIII. S. 353.) — Hr. *von Humboldt* sagt: „Die Central-Kette der *Andes* ist, so weit ich sie verfolgte, zwischen dem Bergkrater von *Los Robles* und dem Passe von *Quindiu*, Granit, von Gneis und Glimmerschiefer bedeckt, durch welche Trachyt-Massen in den hohen *Paramos* durchgebrochen sind; Salzquellen, Gyps und natürlicher Schwefel liegen mitten in diesen krystallinischen Gebilden. Im Passe von *Quindiu*, nahe beim *Moral*, (1062 Toisen über dem Meere) fand ich, in der *Quebrada del Azufral*, im Glimmerschiefer, offene Klüfte, in denen sich natürlicher Schwefel sublimirt hat, und aus denen im October 1801 ein so warmes Gasgemeng ausströmte, dass in der Kluft das Thermometer auf 38°,2 R. stand. Gebückt fühlte ich Kopfschwere und Schwindel. Die Temperatur der Atmosphäre war damals 16°,5; die des oben angeführten kleinen Baches, welcher sich vom *Pic von Tolima* herabstürzt, 23°,3. *Boussingault* fand im Frühjahr 1827, also nach 26 Jahren, eine

heit, die bedeutenden Gyps - und Schwefellager im Kalkgebirge von einem solchen Ursprung abzuleiten.

Wenn Schwefelwasserstoffgas-Ströme Eisenoxyde treffen, so werden sie dieselben eben so in Schwefelkiese umwandeln, als wie wir diess in dem vorhergehenden Abschnitte bei der Bildung der Schwefelkiese in Mineralquellen gesehen haben. Wirklich findet sich auch Schwefel mit Schwefelkies in den von *Przystanowski* *) nachgewiesenen beiden grossen Schwefelzügen in dem Kalke, Mergel und Gyps in Italien. *Covelli* **) fand, dass in dem *Vesuv*, da, wo der sublimirte Anflug von Eisenoxyd dem Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt ist, sich Schwefelkies aus 1 At. Eisen und 3 At. Schwefel bildet, welcher als eine schwarze, sehr dünne, erdige Kruste an jenen Stellen im Krater erscheint. *Vauquelin* ***) fand in der 1822 vom *Aetna* ausgeworfenen Asche Schwefelkies und Gyps. Ueberhaupt dürfte

---

sehr auffallende Abnahme der unterirdischen Wärme. In den Spalten stand das Thermometer nur noch auf 15°,2 R., während es in freier Luft im Schatten 18°,6 zeigte. Also hat sich die Wärme der ausströmenden Gasarten um 23° R. vermindert. *Boussingault* hat das den Spalten des Glimmerschiefers von *Quindìu* entströmende Gasgemeng aus

Kohlensäure	94
Atmosphärischer Luft .	5
Schwefelwasserstoffgas	1
	100

zusammengesetzt gefunden.

Ein solches Gemenge deutet auf das, was unter dem sogenannten krystallinischen Urgesteine vorgeht, und zeigt auf eine sehr augenscheinliche Weise die unmittelbare Abscheidung des Schwefels aus erhitztem Schwefelwasserstoffgase.

Dass wir übrigens nicht nöthig haben, blos *Solfataren* als Beispiele von bedeutenden Schwefelwasserstoffgas-Entwickelungen anzuführen, sondern dass wir noch näher gelegene Beispiele an den ziemlich häufig verbreiteten Schwefelquellen haben, leuchtet von selbst ein.

*) *Ueber den Ursprung der Vulkane in Italien* 1822. Vgl. auch diese Zeitschrift B. XXXVI. S. 355.

**) *Bulletin univ. des Scienc. Hist. natur.* 1827. Juli. S. 335.

***) *Annal. de chim. et de phys.* T. XXXII. S. 106.

sich vielleicht ein grosser Theil des Vorkommens der Schwefelkiese in Felsarten aller Zeiten aus Schwefelwasserstoffgas-Strömungen, welche mit Eisenoxyden zusammentrafen, erklären lassen. Dass die jüngsten Bildungen des Schwefelkieses auf diese Weise erfolgen, dürfte sich aus den im vorigen Abschnitt angeführten Thatsachen mit grosser Wahrscheinlichkeit folgern lassen.

Auf gleiche Weise könnten wir uns auch die Entstehung der so häufig vorkommenden übrigen Schwefelmetalle erklären, wenn nur das Vorkommen dieser Metalle im oxydirten Zustande so frequent wäre, als das des Eisens; allein das Silber finden wir gar nicht als Oxyd, das Blei äusserst selten*), das Antimon selten und selbst das Kup-

*) So erklärte schon *Romé de l'Isle* (*Crystallographia* Vol. III. S. 400) die Bildung des Bleiglanzes in dem Blau-Bleierze aus einer stufenweisen Zersetzung des letztern durch Schwefelwasserstoff. Indem *Haidinger* in seiner so sehr interessanten Abhandlung über Pseudomorphosen (diese Zeitschrift B. LVI. S. 292.) dieser Erklärung folgt, fügt er hinzu, dass eine solche Zersetzung leicht, selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur stattfinde, wenn man über die zu Pulver zerriebene braune Varietät von *Huelgoet* Schwefelwasserstoffgas streichen lässt. Nicht selten dürften sich indess Belege für einen entgegen gesetzten Process in der Natur nachweisen lassen. So erhielt mein sehr geschätzter Freund und College, Hr. Prof. *Nöggerath*, neuerdings Stufen von Weissbleierz von *Lommersdorf* in der *Eifel*, welche dieses zu beweisen scheinen. Bei diesem Orte kömmt der Brauneisenstein in grossen, durch Bergbau aufgeschlossenen Putzen und Nester im Uebergangs-Kalke vor. Der Brauneisenstein enthält stellenweise unveränderten Bleiglanz und diejenige Varietät des kohlensauren Bleioxyds eingesprengt, welche man Schwarzbleierz zu nennen pflegt. Die Form der eingesprengten Partieen von Bleiglanz und Schwarzbleierz, ist einander vollkommen ähnlich. Die Schwarzbleierz-Partieen sind häufig nur auf den Bruchflächen poros, zerfressen und dann fast immer mit Häutchen von gediegenem Schwefel bekleidet, so dass man sich bei dem ersten Anblicke der Stücke vollkommen überzeugt halten muss, das Schwarzbleierz sey aus dem Bleiglanze durch Zersetzung und Umbildung entstanden. Nicht selten liegen einzelne Partieen von solchem Schwarzbleierz völlig

fer auch nicht sehr häufig. *Covelli* *) fand indess im Krater des *Vesuvs*, nach der Katastrophe von 1822, ein

umgeben von noch frischem Bleiglanz in der Masse. Die grösseren Drusenräume des Brauneisensteins sind aber mit einzelnen grossen, zum Theil völlig ausgebildeten Weissbleierz-Krystallen geschmückt. Es bleibt uns hier wohl kaum eine andere Annahme übrig, als einer, lange Zeit ununterbrochen fortdaurenden, Einwirkung von Kohlensäuregas-Strömen diese Zersetzung des Bleiglanzes zuzuschreiben, wenn wir auch in unseren Laboratorien kein ähnliches Factum einer Zersetzung eines so schwer zersetzbaren Schwefelmetalls, wie der Bleiglanz, durch eine so schwache Säure, wie die Kohlensäure, aufzuweisen haben. Das Schwarzbleierz jener Stücke möchte daher an derselben Stelle seines dermaligen Vorkommens aus dem Bleiglanz umgebildet seyn, wo hingegen das Vorkommen des Weissbleierzes mehr auf die Bildung aus einer kohlensauren Bleioxyd-Auflösung gleichen Ursprungs, welche in die grösseren Drusen eingeführt worden ist, hindeutet.

Auf experimentellem Wege hoffte ich eine solche Umwandelung des Bleiglanzes in Weissbleierz zu bestätigen, indem ich zu Pulver zerriebenen Bleiglanz 4 Wochen lang dem Strom einer Kohlensäuregas-Quelle, welche in 24 Stunden ohngefähr 700 Pf. Gas liefert, in einer engen Röhre aussetzte. Allein weder das äussere Ansehen, noch die chemische Analyse liess auch nur eine Spur einer solchen Umwandelung wahrnehmen. Die Analyse wurde in der Art bewerkstelligt, dass gleiche Quantitäten dem Kohlensäuregas aus- und nicht ausgesetzten Bleiglanzes mit gleichen Mengen Essigsäure digerirt wurden, worauf ich das aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff fällte. Vorläufige Versuche hatten nämlich dargethan, dass Essigsäure den Bleiglanz so weit zersetzt, dass Schwefelwasserstoff sehr merklich auf die saure Flüssigkeit reagirt. Aehnliche Versuche, in denen mehrere Stunden lang Kohlensäuregas über erhitzten Bleiglanz strömte, gaben ebenfalls negative Resultate.

Aus jenem ersten Versuche folgt nun freilich, dass in dem kurzen Zeitraume von 4 Wochen auch noch so mächtige Ströme von Kohlensäure, noch keine Zersetzung des Bleiglanzes bewirken können. Was mögen aber Jahrhunderte und Jahrtausende bewirken, und wenn auch noch

*) *Annal. de chim. et de phys.* T. XXXV. S. 125.

Schwefelkupfer, als eine erdige schwarze Materie, welche sich durch Einwirkung der Schwefelwasserstoffgasströme auf sublimirtes schwefelsaures Kupferoxyd und Kupferchlorid bildet.

Eine merkwürdige Bildung von Schwefelzink und Schwefelkadmium in einem alten Bergwerke habe ich ganz kürzlich zu beobachten Gelegenheit gehabt, worüber ich mit meinem Freunde *Nöggerath* einen Aufsatz mitgetheilt habe *). In einem benachbarten Bergwerke, (jetzt *Alt-Glück* benannt, bei dem Dorfe *Bennerscheid* unfern *Ueckerath*, 1½ Meile vom *Rhein*, östlich vom *Siebengebirge*) fanden sich nämlich alte Grubenhölzer mit einem Sinter von erbsengelber oder licht aschgrauer Farbe, oder in beide Nuancen übergehend, überzogen, der nach meiner Analyse 37,571 Proc. Schwefelzink, 0,279 Schwefelkadmium, 0,241 überschüssigen Schwefel, und ausserdem Eisenoxyd, Kieselerde, Thonerde, Kalk, Magnesia, Wasser und flüchtige Bestandtheile und eine *organische Materie* enthielt. Nach den historischen Documenten kann, wenn dieser Sinter sich sogleich nach Eröffnung des dortigen Bergwerkes gebildet haben sollte, sein höchstes Alter 700 Jahre seyn; da er sich aber wahrscheinlich erst gebildet hat, als der erste Betrieb eingestellt worden, und da er vielleicht auch schon seit sehr langer Zeit gebildet vorhanden gewesen seyn mag: so ist er gewiss von viel neuerer Entstehung. Die Bildung dieses Sinters scheint aber ganz auf ähnliche Weise erfolgt zu seyn, als wie die des Schwefelkieses in Mineralquellen, und in dem mit Zucker versetztem Mineralwasser, wovon in dem ersten Abschnitte die Rede war. Die Blende in der dortigen Grube oxydirte sich, der gebildete Zinkvitriol ward von dem Gru-

andere Agentien, atmosphärischer Sauerstoff und Wasser, hinzu kommen? — Vgl. *Pattinson's* Beobachtungen, über die Einwirkung heisser Wasserdämpfe auf Bleiglanz, wobei Schwefelwasserstoff sich bildet, etwas Blei und Bleiglanz in Krystallen sublimirt. *Philosoph. Mag. and Ann. of Philos.* V. 172.

*) Dieser Zeitschrift B. LXIV S. 245.

benwasser aufgenommen, (eine Erscheinung, welche bekanntlich häufig genug, zumal im Alten Mann am *Rammelsberg* bei *Goslar*, zu *Schemnitz* in *Ungarn* zu *Fahlun* in *Schweden*, und an anderen Orten vorkömmt) die Grubenwasser kommen mit Schwefelwasserstoff in Berührung, oder was wahrscheinlicher ist, die organische Materie des Holzes, auf dem ja die Bildung stattfand, wirkt auf das schwefelsaure Zinkoxyd auf ähnliche Weise zersetzend ein, wie wir diess zur Genüge bei ähnlicher Einwirkung auf andere schwefelsaure Salze gesehen haben. Wenn diess der wahre Hergang der Sache ist, und dafür spricht auch die dem Sinter innig beigemischte organische Materie: so liefert diese Erscheinung nur eine neue Thatsache, dass auch schwefelsaures Zinkoxyd, wie andere schwefelsaure Salze, durch organische Substanzen zersetzt wird. Was von dem Schwefelzinke gilt, gilt aber auch von dem dasselbe so häufig begleitenden Schwefelkadmium, das auf gleiche Weise oxydirt dem Zinkvitriol als schwefelsaures Kadmiumoxyd folgte. Es ist daher gar nicht unwahrscheinlich, dass manche in der Natur unter Umständen und in Umgebungen, welche eine solche Entstehungsart gestatten, vorkommende Blende wirklich auf diesem nassen Weg entstanden seyn kann.

Das gleichzeitige Vorkommen des Schwefels und Gypses im Kalkgebirge lässt sich auch noch auf andere Weise erklären, aus den durch *von Humboldt* in den *Andes de Popayan* angestellten interessanten Beobachtungen. Dieser Naturforscher fand die Mündung des Vulkans von *Purace* gewölbeförmig mit einem Lager sehr reinen Schwefels, von 18 Zoll Dicke, bedeckt, welcher ohne Zweifel durch Berührung des gleichfalls daselbst sich entwickelnden Schwefeligesäuregases mit dem Schwefelwasserstoffgas aus jener unterirdischen Lagune sich bildet*). Wenn nämlich sich mehr Schwefeligesäuregas entwickelt, als das Schwefelwasserstoffgas zersetzen kann, so wird der Ueberschuss den Kalk angreifen, schwefeligsauren Kalk bilden, welcher

*) a. a. O. S. 121.

sich nach und nach durch Oxydation in Gyps umwandelt *). Je nach Verschiedenheit der Umstände wird dieser oder jener Process stattfinden und diese Bildungen veranlassen.

Der Schwefel im Trachyt des *Purace* entstand ohne Zweifel durch den einen oder den andern dieser Processe. Eine ähnliche Entstehung darf man wohl von den schwefelhaltigen Trachyten des *Mont-Dor* in der Auvergne, von *Budoshegy* in *Siebenbürgen*, von der Insel *Montserrat* in den *kleinen Antillen*, und des *Antisana* in den *Andes* von *Quito* vermuthen; obgleich wir die Möglichkeit einer unmittelbaren Sublimation des Schwefels auch nicht ausschliessen wollen.

Es leuchtet ein, dass die Entwickelung des Schwefeligesäuregases und des Schwefelwasserstoffgases im Vulkan *Purace* an ganz verschiedenen Stellen und durch ganz verschiedene Processe erfolgen müsse, so dass blos diese beiden Gasarten an einer Stelle zusammentreten und den Schwefelabsatz verursachen. Die Processe selbst, wovon diese Gasarten die Folge sind, zu ergründen und richtig zu deuten, hat natürlich seine grossen Schwierigkeiten. Indess, wenn man in Erwägung zieht, dass die Schwefelwasserstoffgas-Entwickelungen hauptsächlich in der Zeit Statt finden, wo Vulkane in dem letzten Stadium ihrer vulkanischen Thätigkeit, d. h. in dem Zustand einer *Solfatara* sich befinden; wenn ferner erwogen wird, dass schwefelsaure Salze, vorzugsweise schwefelsaures Natron, sehr häufig unter den vulkanischen Producten vorkommen;

---

*) Es verdient hier noch angeführt zu werden, dass die Wasser, welche viel tiefer am Gehänge des Vulkans *Purace* hervorkommen, viel freie Schwefelsäure, dagegen diejenigen welche man auf dem Gipfel des Vulkans findet, Schwefelwasserstoff enthalten (*von Humboldt* a. a. O. S. 123.) —. Es mag diess vielleicht davon herrühren, dass das Schwefeligesäuregas, welches wahrscheinlich hier zunächst die Schwefelsäure-Bildung veranlasst, specifisch schwerer als das Schwefelwasserstoffgas ist. Nur im Vorbeigehen will ich darauf aufmerksam machen, dass jene schwefelsauren Wasser den *Rio Vinagre* bilden.

wenn man endlich berücksichtigt, dass, nach *Knox* Versuchen*), die zur Trappformation gehörenden Gesteine Bitumen in bedeutenden Verhältnissen enthalten, dass auch Naphtha- oder Erdöl-Quellen in vulkanischen Gegenden häufig vorkommen**), und in der Nähe vulkanischer Thätigkeiten bituminöse Gerüche wahrgenommen werden***): so sind alle Bedingungen, nämlich schwefelsaure Salze, kohlenstoffhaltige Körper, Kohlensäuregas und Wasser zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas gegeben. Die Entbindung des Schwefeligesäuregases durch Verbrennung von Schwefel, ist um so leichter zu begreifen, da, nach *von Humboldt's* wichtiger Endeckung des Schwefels im Urgebirge, es an dem Material hierzu keineswegs gebricht. Das Vorkommen dieses Schwefels im Quarze, welcher weder grosse Spalten, noch Höhlungen oder Drusen enthält, so wie der Umstand, dass *von Humboldt* nicht ein einziges Stück krystallisirten Schwefels finden konnte, ist eine sehr beachtenswerthe Erscheinung.

Ich könnte hier meine Abhandlung, da ihr nächster Gegenstand fast erschöpft ist, schliessen. Nicht umhin kann ich indess, das Vorkommen des Schwefels, des Schwefelwasserstoffs und der schwefeligen Säure in und bei noch thätigen, oder halb erloschenen Vulkanen zu berühren, die wichtige Bedeutung dieser Substanzen bei vulkanischen Wirkungen zu bemerken, und aus ihrem ähnlichen Vorkommen bei thätigen und halb erloschenen Vulkanen, wie in und bei Mineralquellen, diese und jene zu parallelisiren, und so die Sache vom allgemeinsten Standpunct aus zu betrachten.

---

*) *Sur l'Existence du bitume dans des pierres* in den *Ann. de chim. et de phys.* T. XXV S. 178. — Pechstein, Perlstein, Bimstein, Grünstein, Basalt, Obsidian, Augit u. s. w. lieferten durch Destillation stets ein bituminoses Wasser, welches bei einigen selbst bis 6 Proc. betrug.

**) So unter anderen in *Java* (s. *Raffles* in *Nöggerath's* und *Paul's Sammlung ausländischer Naturforscher über Feuerberge* u. s. w. B. II. S. 16 u. 17.) und in Inner-Asien (s. weiter unten).

***) So bemerkten *Hoffmann* und seine Reisegefährten einen starken Naphtha- oder Bitumen-Geruch beim Umschiffen der im vorigen Jahr im mittelländischen Meer entstandenen, nunmehr aber wieder verschwundenen, vulkanischen Insel. (*Poggendorff's* Annal. B. XXIV. S. 85).

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

Metallurgie.

1. *Die Schweissbarkeit des Platins,*

vom

Professor *Marx* in Braunschweig.

Die vortrefflichen Eigenschaften, welche das *Platin* auszeichnen und es zu einem für die Wissenschaft unentbehrlichen Metalle machen, werden sehr geschmälert durch die Leichtigkeit, mit der es sich mit den meisten einfachen Stoffen in der Hitze vereinigt und dadurch leichtflüssig wird. Kleine, oft zufällige, Einmischungen kohlehaltiger Substanzen können daher leicht die Reduction geglüheter Oxyde und Salze und, als unmittelbare Folge, die Durchbohrung der kostbaren Platingefässe bewirken. Einige beachtungswerthe Erfahrungen hierüber hat *Bischof* in diesem Jahrbuch (1832. H. 2. S. 123.) zusammengestellt. Sodann ist die Weichheit dieses edeln Metalles Veranlassung, dass öfters grosse Tiegel, wenn sie glühend aus dem Feuer genommen werden, bei unvorsichtigem Anfassen mit der Zange, Risse bekommen und bald unbrauchbar werden. Frägt man, was aus diesen durchlöcherten oder zerrissenen Gefässen wird: so erfährt man, dass sie in der Regel, als untauglich zum weitern Gebrauch, entweder zu Blechen zerschnitten, zu Dräthen ausgezogen, oder zur Auflösung verwandt werden. Von einer so leichten und nahe liegenden Remedur des Schadens findet man nirgends eine Spur. Zwar erwähnt *Berzelius* *), er habe durchlöcherte Platintiegel nach der Methode von *Leithner* ausge-

*) *Lehrbuch der Chemie*, übersetzt von *Wöhler* II. I. S. 175.

bessert. Aber schwerlich möchte dieses Verfahren anders, als etwa zu einem einmaligen Versuche probirt werden, so umständlich ist es *).

Es ist nun zu verwundern, dass man eine andere, höchst schätzenswerthe Eigenschaft der Platina, nämlich die Schweissbarkeit, bei ihrer Verarbeitung bisher unbenützt gelassen hat, obgleich die Methode von *Wollaston*, die rohe Platina hämmerbar zu machen, bekanntlich eben auf jener Eigenschaft beruht. Zu dieser Vernachlässigung scheinen gewisse, vielleicht unrichtig angestellte und desshalb ungünstig ausgefallene, Versuche den Grund hergegeben, und der Ausspruch namhafter Auctoritäten sie mehr und mehr verbreitet zu haben. So sagt *Schweigger* **): „Allerdings steht in allen unseren Lehrbüchern der Chemie, dass Platina sich schweissen lasse. Diess gelingt aber in der That nur sehr im Kleinen. Ich habe, bei meinem Aufenthalt in England, von Technikern, die sorgfältig sich mit diesem Gegenstande beschäftigt, gehört, dass es ihnen nie gelang, grössere Stücke zu schweissen. Platinapulver aber schweisst zusammen.“ Diese Behauptung ist so durchaus gegen alle Wahrheit, dass ich eine Zeit lang glaubte, die englischen Künstler hätten absichtlich das Richtige verschweigen und eine falche Ansicht verbreiten wollen, um das Geheimniss einer sichern und vortheilhaften Methode für sich zu bewahren. Aber mit Verwunderung überzeugte ich mich vor Kurzem, dass dem nicht so seyn könne; denn wie hätte sonst diese Methode dem vielerfahrenen *Faraday* entgehen können? In dem lehrreichen Bericht über die von ihm angewandten Bemühungen, das beste Glas zu op-

*) Fein gepulverter Platinsalmiak wird mit Kochsalz gemischt und geglüht, dann mit Wasser ausgelaugt, wo sehr zarter Platinstaub zurückbleibt. Dieser wird, mit Terpentinöl vermengt, auf eine Form von Holzkohle gestrichen, getrocknet, und nachdem dieses mehre Male wiederholt, in einem Porcellan-Ofen, oder vor dem Sauerstoffgas-Gebläse, erhitzt, dann gehämmert u. s. w. (Vgl. dieses Jahrb. 1813. H. 3. B. VII. S. 309).

**) Dieses Jahrb. 1826. H. 1. S. 81. Anm.

tischem Gebrauche darzustellen*), führt er an, dass er zum Schmelzen der Glasfritte sich zehnzölliger Platten von Platina bedient habe. Sowohl das frisch gewalzte Metall, und noch mehr das schon einmal gebrauchte, zeigte kleinere oder grössere Löcher, wodurch die Operation verunglückt. Er giebt nun das ausführliche Verfahren an, diese Oeffnungen durch kleine Platinstückchen, vermittelst fein präparirten Goldes, *zuzulöthen*. Von dem so einfachen und leichten, und in diesem Falle weit sicherern, *Zuschweissen* hatte er also keine Kenntniss.

Ich werde nun eine Reihe auf Beobachtungen und Versuche gegründeter Thatsachen anführen, die unumstösslich beweisen, dass die Platina, in kleinen, wie in grossen Stücken, schweissbar ist, und dass jeder Chemiker seine schadhaft gewordenen Tiegel, Schalen, Löffel, Röhren oder Retorten, schnell und ohne alle Umstände, selbst ausbessern, und überhaupt mehrere Platinstücke mit einander vereinigen, oder dieses von einem Mechanicus bewerkstelligen lassen könne. Die Schweissbarkeit besteht aber, wie bei dem Eisen, so auch bei der Platina, in der Fähigkeit, noch lange vor dem Schmelzen oder Flüssigwerden, sich zu erweichen, wodurch die Verbindung und innige, Adhäsion mehrerer Theile möglich wird. Der Grad dieses Erweichens hängt von dem Grade der Hitze ab, und die weitere Bedingung des Aneinanderhaftens ist eine frische Oberfläche und ein gehöriger Hammerschlag. Da das Platin so wenig von chemischen Agentien angegriffen wird, so ist seine Oberfläche meistens rein; wenn sie indessen angelaufen ist, darf man sie nicht mit einer Feile abreiben, sondern man muss sie mit einer scharfen Feilen-Kante blank, glänzend und glatt schaben, jedoch keineswegs poliren. Ueberhaupt muss man sich hüten, Eisenflecke oder kleine Rosttheilchen auf die zu schweissende Fläche zu bringen, weil sonst leicht alle Mühe vergeblich ist. Es ist desswegen auch zu rathen, unmittelbar auf die Stellen, die mit einander in Berührung gebracht werden, nicht vor-

*) Vgl. *Poggendorff's* Ann. d. Ph. 1830. H. 4. S. 533. 537. 548

her mit einem eisernen Hammer zu schlagen. Der Schlag auf die schon im Feuer gewesenen Flächen, um die Vereinigung vollständig und bleibend zu machen, darf nur mässig und nicht so heftig seyn, dass das Platin dadurch ausgestreckt wird. Ein kurzer, fester Schlag reicht in den meisten Fällen hin; das geschweisste Metall jedoch kann man nach Belieben hämmern, strecken, biegen.

Das Erweichen des Platins beginnt schon ein wenig bei schwacher Rothglühhitze, wie man sich durch einen einfachen Versuch überzeugen kann.

Man biege einen Platindraht an dem einen Ende etwas um, nachdem man ihn hier allenfalls vorher etwas flach geklopft und dann wieder gereinigt hat, halte ihn einige Minuten in die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe, und nachdem man ihn schnell herausgenommen und auf eine metallene Unterlage gebracht, versetze man einen schwachen Schlag auf das umgebogene Ende. Man wird sodann finden, dass dasselbe wenigstens so fest zusammenklebt, dass man Mühe hat, es von einander zu bringen. Manchmal ist es auch wirklich schon unzertrennbar zusammengeschweisst. Letzteres findet nun immer Statt, wenn die Hitze verstärkt worden, entweder durch Vergrösserung der Flamme, oder noch besser durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge. Zur vollkommenen Schweissung gehört Weissglühhitze, und das Platin muss, wenn mit dem Hammer darauf geschlagen wird, mindestens noch rothglühend seyn. Kleinere Stücke können die nöthige Hitze durch das Mundlöthrohr, bequemer durch eine Glasbläser-Lampe erhalten, wobei es rathsam ist, die Hitze der Flammenzunge durch eine vorgelegte grosse Kohle noch mehr zusammen zu halten; grössere müssen aber durchaus zwischen Kohlen vor einer Schmiedeesse erhitzt werden. Alles kömmt dann darauf an, dass das glühende Metall auf das Behendeste auf den Ambos gebracht werde und ohne Verzug der Schlag erfolge. Jeder mag sich hierzu die ihm bequemste und zweckmässigste Einrichtung treffen, und den Ambos entweder ganz nahe bei oder auch hart unter der Flamme anbringen. Der Unterschied zwischen dem

Schweissen des Eisens und der Platina, wenn ein solcher besteht, rührt nur daher, dass letztere die Glühhitze schneller annimmt, aber auch weit schneller wieder verliert. Grössere dünne Platinstücke können immer nur an einer kleinen Stelle gehörig erhitzt werden; sie müssen daher öfter in das Feuer und unter den Hammer. Wenn dabei mit der nöthigen Vorsicht verfahren wird, so scheint für die Grösse der schweissbaren Platten, meinen erlangten Erfahrungen zu Folge, kaum eine Gränze vorhanden zu seyn; ja grössere und dickere Stücke lassen sich besser schweissen, weil sie die Hitze länger an sich halten. Die so vereinigten Theile verhalten sich beim nachherigen Hämmern und sonstigen Verarbeiten wie Ein ursprüngliches Ganze. Nur schlecht geschweisste Stücke blättern sich unter dem Hammer auf, oder zeigen Spuren von Ablösung, wenn man sie sehr dünn klopft oder feilt. Die Probe für ein gut geschweisstes Stück ist, wenn man am Rand ein kleines Streifchen wegschneidet und auf der Schnittfläche keine Trennungs-Linie mehr wahrnimmt.

Nun mögen noch einige besondere Anleitungen folgen für die gewöhnlich vorkommenden Fälle.

1) Um einen Riss am Rand eines Tiegels auszubessern, wird ein schmales Stückchen Platinblech von zureichender Länge zugeschnitten, umgebogen, auf den Riss gehängt und fest gedrückt. Der Tiegel wird unten mit Eisendraht umwickelt und hieran mit einer Zange in das Feuer gebracht. Wenn die schadhafte Stelle weissglühend geworden, so bringt man den Tiegel rasch mit seiner Oeffnung auf eine horizontal liegende, vorn abgerundete eiserne Stange, (einen sogenannten Dorn) die auch einen Theil des Amboses bilden kann und ganz nahe bei dem Feuer sich befindet, und schlägt nicht zu stark mit dem Hammer, der vorn breit und glatt ist, darauf. Ist die Schweissung nicht gleich vollständig, so wird die Operation öfter wiederholt.

2) Soll ein Loch in einem Platingefässe dauernd zugeschlossen werden, so ist nachzusehen, ob die Oeffnung

nur klein ist. In diesem Falle wird das Ende eines entsprechend dicken Platindrahtes durchgesteckt und breitgeklopft, dann auf der andern Seite mit einer Zange abgezwickt und auch hier breitgeklopft. Dieses Niet, zum Weissglühen erhitzt, vereinigt sich nach einem Hammerschlage vollkommen und unzertrennbar mit der übrigen Platinmasse. Ist die Oeffnung viel grösser, so wird ein passendes Stückchen Platinblech ausgeschnitten und darauf mit einer, oder nach Erfordern mit mehreren Nieten, zu denen die Löcher gehörig vorgebohrt werden, befestigt. Diese Vernietungen geben nach dem kunstgerechten Schweissen die vollkommensten Verbindungen ab, so dass man keine Spur der Verschiedenheit ihrer Theile mehr erkennen kann. Auch Risse, die sich an den Seiten oder am Boden der Gefässe befinden, werden auf die gleiche Weise behandelt.

3) Ebenso können ganze Stücke Platina auf ähnliche Art vereinigt werden. Will man zwei Bleche der Länge nach an einander befestigen, so werden ihre Ränder umgebogen, so dass sie in einander gehängt verklammert werden, und hierauf geschweisst. Soll aus mehreren dünneren Blechen eine dicke Platte entstehen, so legt man sie, wenn sie gehörig blank geschabt worden, übereinander und schlägt ein Niet oder mehrere hindurch, damit sie beim nachherigen Hämmern nicht von einander fallen. Durch das Schweissen vereinigen sie sich an allen Puncten.

Dieses Mittels kann man sich noch in unzähligen Fällen bedienen, z. B. eine Handhabe auf einen Tiegel-Deckel oder einen Stiel an einen Löffel anzubringen. Die Vernietungen thun hierbei die besten Dienste.

Somit glaube ich dem Chemiker und Techniker hinlängliche Anleitung gegeben zu haben, um sich in allen derartigen Vorkommenheiten selbst zu helfen, oder doch anzugeben, wie die Hülfe anzubringen sey. Eigene Uebung und Fertigkeit wird dabei das Beste thun. Vielleicht, dass auch Mancher, bei Wiederholung dieser Versuche und Regeln, veranlasst wird, die wichtige Eigenschaft des

hweissens und verwandter Verhältnisse*) bei metallischen
ffen weiter und genauer zu verfolgen. Hoffent-
h wird gegenwärtige Anweisung dazu beitragen, das
hweissen der Platina allgemeiner zu verbreiten und in
fnahme zu bringen. Hierdurch möchte unstreitig der
erth und die Bedeutung dieses herrlichen Metalles, bei
ssen Beschädigung nun weniger zu besorgen steht, ge-
nnen; eines Metalles, durch dessen grossartige Gewin-
ng, tüchtige und kenntnissvolle Verarbeitung und ge-
einnützige Verbreitung sich die Russische Regierung ein
hönes Denkmal auch in diesem Gebiete der Wissenschaft
setzt hat.

*) Hierher gehört auch die Plattirung. Sollte sich nicht das Platin mit anderen Metallen plattiren lasen? wodurch es möglich wird, wohlfeile Geschirre darzustellen, die auf ihrer Innenseite alle guten Eigenschaften des Platins, z. B. Unangreifbarkeit von Säuren, besitzen. — Bei dieser Gelegenheit will ich eine sonderbare, meines Wissens noch nirgends erwähnte und beobachtete Erscheinung bei dem Glas anführen. Bekanntlich erweicht sich dieses vor dem Schmelzen und erlaubt dann auch eine Vereinigung mehrerer Stücke. Lange jedoch vor der Hitze des Erweichens wird das Glas rauh, gewissermassen kleberig. Legt man auf einen glatten Glasstreifen einen andern, der leicht und ohne Reibung darüber hingleitet, und erwärmt beide: so wird man bald einen Moment bemerken, wo das Gleiten aufhört, oder doch eine grössere Neigung erfordert. Noch auffallender wird dieses, wenn man zwei frisch geblasene Thermometerkugeln in einer Spiritusflamme erwärmt. Anfangs kann man sie leicht an und über einander verschieben, allmälig jedoch lassen sie das nicht mehr zu, sie haften an den Berührungspuncten fest, und drückt man sie fort, so ritzen sie ihre Oberflächen. Dieses dauert noch fort, auch nachdem man sie aus der Flamme genommen. Sollte hier, da durch die Hitze die Luft- und Feuchtigkeits-Schicht von dem Glas entfernt worden, eine grössere Flächen-Anziehung bedingt seyn?

2. Ueber die Verbindungen des Eisens mit der Kohle,

von

J. C. B. Karsten.

(Fortsetzung von S. 51—72.)

Verhalten des Stahls und des Roheisens zu den Säuren und zu anderen Körpern.

Weil das kohlehaltige Eisen, sey es Stahl oder Roheisen, schon als eine Legirung von zwei Metallen betrachtet werden muss, so wird der Erfolg verschieden seyn müssen, wenn einer solchen Verbindung ein drittes Metall zur Legirung dargeboten wird, oder ob diess Legirungsmetall mit dem reinen, keine Kohle enthaltenden, Eisen verbunden ist. So lange sich das kohlehaltige Eisen im flüssigen Zustande befindet, müssen auch Kohle und Eisen im Zustand einer gegenseitigen chemischen Bindung gedacht werden, und ein hinzukommendes drittes Metall wird sich in vielen Fällen mit jener schon bestehenden Legirung des Eisens mit Kohle nicht vereinigen, wenn es sich mit dem reinen Eisen chemisch verbinden würde. Die Legirungen des Stahls mit Metallen müssen sich also ganz anders verhalten, als die des Stabeisens mit denselben Legirungsmetallen. Die ersteren werden grösstentheils Gemenge seyn, wenn die letzteren, wenigstens in vielen Fällen, als wirkliche chemische Verbindungen betrachtet werden können. Eben so muss, aus denselben Gründen, der Erfolg verschieden seyn, wenn das Legirungsmetall dem schon fertigen Stahle zugesetzt, oder wenn dieser Zusatz dem Eisen in dem Augenblicke dargeboten wird, wo es sich aus seinen Oxyden, selbst bei einem Uebermass vorhandener Kohle, reducirt. Verbindungen, die im ersten Falle nur Gemenge bleiben, indem das kohlehaltige Eisen von dem zugesetzten Legirungsmetalle nichts aufnimmt, können im letzten Falle wirkliche chemische Verbindungen werden. Diese Betrachtungen geben wenigstens Aufschluss über das Verhalten von vielen sogenannten Stahllegirungen, z. B. mit Silber, Chrom, Platin, Silicium, Aluminium u. s. f., bei denen die Legi-

rungsmetalle eine ganz andere Wirkung auf das physikalische Verhalten des Stahls äussern können, als sie auf das reine, keine Kohle enthaltende Eisen hervorbringen. — Auf der andern Seite wird sich aber das Eisen, indem es sich bei den Schmelzprocessen im Grossen aus seinen Erzen reducirt, auch leichter mit den metallischen Grundlagen verbinden können, welche in den Eisenerzen, und überhaupt in der Beschickung, gemengt oder gemischt vorkommen können, als wenn die Legirung derselben metallischen Grundlagen mit dem kohlehaltigen Eisen unmittelbar vorgenommen wird. Bei der gleichzeitigen Reduction wird der Antheil Eisen, welcher eine sich mit reducirende Basis aufnimmt, sich nicht mit der Kohle verbinden, und daher können auf solche Weise Legirungen entstehen, die sich durch unmittelbares Zusammenschmelzen nicht darstellen lassen. Man kennt bis jetzt (vielleicht mit Ausnahme des Mangans) noch keine metallische Basen, welche ähnliche Carburete bilden, wie das Eisen im Zustande des Stahls und des Roheisens. Es ist daher auch nicht wahrscheinlich, dass die Basen mit dem kohlehaltigen Eisen eine chemische Verbindung eingehen, sondern man wird das Roheisen in den meisten Fällen als ein sehr inniges Gemenge von Kohle-Eisen mit dem zugesetzten Legirungsmetall erhalten, und das letztere bleibt von einer wirklichen chemischen Verbindung mit dem Eisen ausgeschlossen, wenn es nicht schon in einem mit Eisen legirten Zustande mit dem Stahle zusammen geschmolzen wird. Das Legirungsmetall wird daher auf die Festigkeit des Stabeisens, und des unmittelbar aus den Erzen reducirten Roheisens, in einem ungleich höhern Grade nachtheilig wirken können, als bei der Legirung mit Stahl, oder auch mit dem schon gebildeten Roheisen.

Die Körper, welche ausser der Kohle im Roheisen angetroffen werden, sind Phosphor, Silicium und Schwefel. Alle diese Beimischungen, welche wahrscheinlich als Phosphoreisen, als Schwefeleisen, als Siliciumeisen u. s. f. mit dem Kohle-Eisen im Roheisen verbunden sind, verändern den Charakter des Roheisens eben so wenig,

als ein Gehalt des Roheisens an Mangan, Chrom, Arsenik u. s. f., denn die Bildung des grauen oder des weissen Roheisens ist von diesen Beimischungen ganz unabhängig. Bewirkte das Legirungsmetall selbst die Bildung des weissen Roheisens, so würde dieses mehr Mangan, mehr Silicium, mehr Phosphor u. s. f. enthalten müssen, als das aus denselben Erzen dargestellte graue Roheisen. Diess ist aber so wenig der Fall, dass das graue Roheisen in der Regel mehr Mangan und mehr Silicium enthält, als das weisse. In beiden Roheisenarten wird dagegen, wenn sie aus einerlei Erzen bereitet werden, dieselbe Menge Phosphor gefunden. Ein Siliciumgehalt des Roheisens von 1 Procent (oder von 2 Procent Kieselerde) ist schon sehr bedeutend. Das bei Coaks erblasene Roheisen erhält in der Regel mehr Silicium, als das bei Holzkohlen erzeugte. Der grösste Siliciumgehalt, den ich jemals im Roheisen gefunden habe, betrug 3,46 Procent. Der Phosphorgehalt ist immer von dem zufälligen Phosphorsäuregehalt der Beschickung abhängig. Ein ganz reines Roheisen lässt sich durch die Reduction der Eisenerze nicht erhalten, sondern es muss künstlich, aus reinem Stabeisen und aus Kohle, durch anhaltendes Cementiren des erstern mit ausgeglühetem Kienrusse, bereitet werden. Dieses ganz reine Roheisen unterscheidet sich von dem gewöhnlichen, mit zufälligen Beimischungen verunreinigten, Roheisen in seinem Verhalten in der Schmelzhitze und zu anderen Körpern durchaus nicht, sondern es bietet dieselben Erscheinungen in der Glüh- und Schmelzhitze dar, welche oben bei dem grauen und weissen Roheisen angegeben worden sind.

Je mehr Kohle das Eisen enthält, desto mehr wird im Allgemeinen die Auflösung desselben in Säuren verzögert, und ein desto höherer Grad der Temperatur ist zur völligen Auflösung erforderlich. Stabeisen und graues Roheisen lösen sich am schnellsten, und die weissen Roheisenarten am langsamsten auf.

Sehr verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salzsäure lösen das *Stabeisen* langsam, mit Hinterlassung eines

schwarzen graphitartigen Rückstands auf, der aber noch dem Magnete folgsam ist, und beim Verbrennen rothes Eisenoxyd zurück lässt. Bleibt diese graphitische Substanz länger in den verdünnten Säuren liegen, so ändert sie sich in eine schwarzbraune, nicht mehr magnetische Kohle um, die durch Salpetersäure leicht in ein braunrothes Pulver verwandelt wird, welches sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, noch vor dem Glühen verbrennen lässt. — Wird concentrirte Salpetersäure zur Auflösung des Stabeisens angewandt, so erfolgt dieselbe ohne allen Rückstand. Auch starke Schwefelsäure hinterlässt nur Spuren von einer schwarzbraunen, kohleartigen, leicht entzündbaren Substanz. Bei der Anwendung von Salpetersäure bleibt hingegen, wenn die Säure sehr verdünnt war, in der gewöhnlichen Temperatur eine rothbraun gefärbte Kohle zurück, welche sich durch Erhitzen der Flüssigkeit schnell, und fast immer vollständig auflöst, und die Auflösung braun färbt. Desshalb wird das Roheisen auch in nicht sehr verdünnter Salpetersäure, oder in Königswasser, wenn zugleich Siedhitze angewandt wird, ohne allen Rückstand aufgelöst.

Der *weiche, nicht gehärtete Stahl* verhält sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure eben so wie Stabeisen, nur bleibt in bedeutend grösserer Menge die graphitische Substanz zurück, und die Auflösung erfolgt ungleich langsamer. Concentrirte Salzsäure giebt gar keinen Rückstand. Starke Schwefelsäure löset den Stahl ziemlich schnell auf, und es fallen dabei glänzende Blättchen ab, welche sich bald in schwarzbraune Kohle umändern. Wird die Flüssigkeit schnell von dem noch nicht aufgelösten Stahl abgegossen, ehe die schwarzen, glänzenden Blättchen gänzlich in Kohle umgeändert sind, und wird die schon entstandene Kohle durch Aetzkali weggenommen, worin sie sich mit schwarzer Farbe auflöst, so lassen sich jene Blättchen ziemlich rein darstellen. Sie behalten ihr metallisches Ansehen unter Wasser, verlieren es aber bald bei der Einwirkung der Luft. Sie sind magnetisch, hinterlassen beim Verbrennen rothes Eisenoxyd und erleiden

durch Säuren dieselben Veränderungen, wie die graphitische Substanz aus dem Stabeisen. — In concentrirter Salpetersäure löst sich der nicht gehärtete Stahl sehr schnell und unter heftiger Entwickelung von Salpetergas auf. Die Auflösung färbt sich stark braunroth, indem sich die glänzenden schwarzen Blättchen in röthlich braune Kohle umändern, die zum grossen Theile von der Säure aufgelöst werden. Aus der Auflösung des weichen Stahls in concentrirter Salpetersäure lässt sich die graphitische Substanz in grösserer Quantität als bei der Anwendung von starker Schwefelsäure darstellen. 100 Theile davon hinterlassen beim Glühen 82 bis 94 Theile Eisenoxyd. — Verdünnte Salpetersäure bewirkt eine langsamere Auflösung des weichen Stahls, ohne Absonderung von glänzenden Blättchen, indem blos eine rothbraune, nicht magnetische Kohle zurück bleibt, die noch vor dem Glühen verbrennt. — Der langsam erkaltete Gussstahl verhält sich eben so, nur dass die Auflösung sehr viel langsamer erfolgt, und dass die glänzenden Blättchen, bei der Anwendung von Salpetersäure, fast in dem Augenblicke, wo sie abfallen, schon in röthlichbraune Kohle verwandelt werden. Hat der Gussstahl durch Schmieden ein dichteres Gefüge bekommen: so lassen sich die graphitischen Blättchen durch Salpetersäure gar nicht mehr darstellen, weil die Umänderung in röthlichbraune Kohle schon vor der Abtrennung von der Stahlmasse erfolgt. Die Flüssigkeit wird trübe, fast undurchsichtig, und bekommt eine dunkelrothe Farbe. Auf dem Boden des Auflösungsgefässes setzt sich ein braunrothes Pulver ab, welches an Menge zunimmt, so wie sich die Flüssigkeit durch Ruhe klärt. Eine grosse Menge Kohle wird aber aufgelöst, und ertheilt der Flüssigkeit eine gelblichrothe Farbe. Der rothe Rückstand ist sehr leicht entzündlich, löst sich in Alkalien mit dunkeler Farbe auf, und färbt das Filtrum und die Aussüsswasser ohne Aufhören. In verdünnter Salzsäure löst sich der gehämmerte Gussstahl zu langsam auf, als dass sich die graphitartigen Blättchen ohne starke Beimengung von schwarzbrauner Kohle erhalten liessen. — Aller nicht gehärtete Stahl

verhält sich gegen die Säuren auf ähnliche Weise. Bei einem grossen Kohlengehalte des Stahls wird aber seine Auflöslichkeit in Säuren vermindert, und daher lassen sich die graphitartigen Blättchen um so weniger für sich darstellen, je mehr Kohle der Stahl aufgenommen hat.

Der *gehärtete* Stahl, wenigstens derjenige, welcher den vollen Grad der Härte erhalten hat, löst sich in verdünnten Säuren ungemein schwer und langsam auf. In verdünnter Salzsäure bedeckt er sich nach einigen Tagen mit einem schwarzen Staube und die Auflösung schreitet höchst langsam vor. Wird der schwarze Staub mit Sorgfalt weggenommen, und von den anhängenden, unaufgelöst gebliebenen Eisentheilen durch längeres Liegen in verdünnter Salzsäure befreiet, so verhält er sich wie schwarzbraune Kohle, die sich durch Salpetersäure in ein braunrothes Pulver umändert. In starker Salzsäure erfolgt die Auflösung beim Digeriren oder Sieden ganz vollständig, ohne dass etwas Kohle zurückbleibt. — Starke Schwefelsäure hinterlässt noch immer einen Rückstand von Kohle, und die verdünnte Schwefelsäure, obgleich sie den gehärteten Stahl etwas schneller angreift, bringt dieselben Erscheinungen hervor, wie die verdünnte Salzsäure. — Auch die verdünnte Salpetersäure von 1,3 specifischen Gewicht färbt sich in der gewöhnlichen Temperatur, unter sparsamer Entwickelung von Salpetergas, nach und nach braunroth, bleibt aber immer klar und hell. Vom Stahle lösen sich nach und nach schwarze Flocken mit Metallglanz ab, welche nicht magnetisch sind, aber von Aetzkali mit dunkelschwarzer Farbe aufgelöst werden, und ohne Rückstand von Eisenoxyd leicht verbrennen. Bei längerer Einwirkung der Säure verwandeln sich die schwarzen metallischen Flocken in bräunlich rothes Pulver. Alle diese Erscheinungen treten schneller und mit starker Schaumbildung ein, wenn die Wirkung der Säure durch Siedhitze unterstützt wird. Dieses von der Umwandelung der schwarzen metallischen Substanz in das röthlichbraune Pulver herrührende Aufschäumen ist so stark, dass die Flüssigkeit in einer heftig kochenden Bewegung zu seyn scheint. Ein Theil des

röthlichbraunen Pulvers wird von der Säure aufgenommen, ein anderer Theil bleibt unaufgelöst zurück und verbrennt mit Verpuffen, ohne Rückstand von Eisenoxyd.

Das *weisse Roheisen* löst sich unter denselben Erscheinungen, wie der gehärtete Stahl, in Säuren auf, nur sind die Erscheinungen noch auffallender. Verdünnte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken fast gar nicht mehr auf dieses Eisen, und erst nach Verlauf von mehreren Wochen, findet sich das weisse Roheisen mit einem schwarzen Staube bedeckt. Starke Salzsäure, von der Siedhitze unterstützt, bewirkt eine vollständige Auflösung, ohne allen Rückstand. Schwefelsäure hinterlässt, unter denselben Umständen, etwas Kohle von schwarzer Farbe und metallischem Ansehen. — Salpetersäure scheidet in der gewöhnlichen Temperatur schwarze Flocken ab, welche durch langes Liegen in der Säure braunroth gefärbt werden. In der Siedhitze tritt ein heftiges Aufschäumen ein, begleitet von den bei dem gehärteten Stahl angeführten Erscheinungen. Mit Königswasser verhält sich das Roheisen eben so, wie mit Salpetersäure.

Das durch lang anhaltendes Glühen grau gefärbte und weich gewordene weisse Roheisen verhält sich, beim Auflösen in Säuren, eben so wie der durch Hämmern zu einem dichtern Gefüge gebrachte, nicht gehärtete Gussstahl. Das Ablösen der schwarzen und glänzenden Blättchen von graphitartigem Ansehen ist kaum noch bemerkbar, weil sie sogleich in die röthlichbraune Substanz umgeändert werden.

Das *graue Roheisen* wird von verdünnter Salz- und Schwefelsäure nur äusserst langsam angegriffen, und hinterlässt, nach Verlauf von mehreren Monaten, einen Rückstand, welcher die Kohle in einem sehr verschiedenen Zustand enthält. Ein Theil besteht aus Blättchen oder Schuppen mit vollkommen metallischen Glanz und Ansehen, welche in Säuren und Alkalien unauflöslich sind, vom Magnete nicht gezogen, und nur langsam in der Glühhitze verzehrt werden, wenn die Luft freien Zutritt hat, ohne einen

Rückstand zu hinterlassen. Diese Blättchen sind also Graphit, oder vielmehr Kohlemetall. Ein anderer Theil hat zwar auch graphitisches Ansehen, ist aber dem Magnete folgsam, und verhält sich genau so wie die Rückstände, welche der weiche Stahl mit Säuren giebt. Noch ein anderer Theil endlich hat eine schwarzbraune Farbe, ist nicht magnetisch, färbt die Kalilauge schwarz, und verbrennt schon, ehe der Tiegel glühend wird. Von diesen drei Körpern fehlt der Graphit niemals, dagegen lässt sich gewöhnlich nur die eine oder die andere von den beiden letzteren Substanzen in den Rückständen auffinden. — Concentrirte Salzsäure bewirkt eine schnellere Auflösung, welche durch Beihülfe von Wärme noch mehr befördert wird. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas reisst dabei mechanisch Graphit mit sich fort. Der Rückstand enthält die Kohle in keinem andern Zustand, als in dem des Graphits, aber niemals kann das graue Roheisen ohne diesen Rückstand in Salzsäure aufgelöst werden. — Starke Schwefelsäure, unter denselben Umständen zur Auflösung angewandt, lässt, ausser dem Graphit, auch noch schwarze, leicht verbrennliche und dem Magnete nicht folgsame Kohle zurück. — Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht wirkt in der gewöhnlichen Temperatur nicht stark auf das graue Roheisen. Es bieten sich dabei Erscheinungen dar, die bald mit denen übereinzustimmen scheinen, welche der weiche Stahl giebt, bald mit denen, welche sich beim Auflösen des harten Stahles zeigen. Jene treten ein bei den am dunkelsten gefärbten und bei den weichsten und geschmeidigsten Arten des grauen Roheisens; diese bei den lichteren und härteren, weniger geschmeidigen Arten, besonders aber bei dem *halbirten Roheisen.* — Die Einwirkung der Säure findet scheinbar nicht ununterbrochen Statt, sondern die Auflösung scheint von Zeit zu Zeit ganz aufzuhören, stellt sich dann aber bei der Ablösung eines Graphitblättchens mit sehr grosser Heftigkeit wieder ein. Eben diese Erscheinung zeigt sich auch in einer

bis zum Siedepunct erhöhten Temperatur, und jedesmal ist das heftige Fortschreiten der Auflösung, welches indess nur mehrere Secunden fortdauert, mit der Abtrennung eines Graphitblättchens verbunden, so dass der Graphit ganz deutlich als ein mechanisches Hinderniss wirkt, indem er das Eisen gegen die Einwirkung der Säure schützt. Die Färbung der Säure beweist aber, dass ein Theil von dem Kohlegehalte des Eisens mit aufgelöst worden ist. Der Rückstand besteht fast niemals aus reinem Graphit, sondern aus Graphit mit mehr oder weniger zu einem braunen Pulver veränderter Kohle. — Das Königswasser weicht in seinen Verhalten zum grauen Roheisen von dem der Salpetersäure nicht ab.

Die kohligen Substanzen, welche bei der Auflösung des Kohle haltenden Eisens in Säuren als Producte des Auflösungs-Processes erhalten werden, sind also von sehr verschiedener Art. Sie richten sich ganz nach der Beschaffenheit des Eisens. Reines Kohlemetall (Graphit) wird nur aus dem grauen Roheisen ausgeschieden. Die Erscheinungen, mit welchen die Abtrennung des Graphits vom Eisen verbunden sind, lassen nicht daran zweifeln, dass das Kohlemetall gar nicht chemisch mit dem Eisen verbunden war, sondern dass es sich im *ungebundenen* Zustand in dem Roheisen befand. Aber die graphitartige Masse, welche sich aus dem nicht gehärteten Stahl, aus dem nicht abgelöschten Stabeisen, aus den weichen Abarten des grauen Roheisens, so wie aus dem, durch anhaltendes Glühen grau und weich gewordenen, weissen Roheisen abscheidet, und welche durch die Einwirkung der Säuren so leicht zersetzt wird, dass sie für sich nicht darstellbar wird, ist nicht reines Kohlemetall, auch nicht oxydirte oder sonst veränderte Kohle, wie der schwarzbraune Rückstand, den der gehärtete Stahl und das weisse Roheisen mit Salz- und Schwefelsäure hinterlassen, auch nicht übereinstimmend mit der noch stärker veränderten Kohle, nämlich mit dem röthlichbraunen Pulver, in welches die oxydirte (?) Kohle durch Salpetersäure umgeändert wird: sondern sie ist eine wirkliche Verbindung des Eisens mit Kohle, deren Zu-

sammensetzung schwer zu bestimmen ist. Sie mag vorläufig *Polycarburet des Eisens* genannt werden, bis ihre Zusammensetzung einmal ausgemittelt seyn wird. Das Polycarburet hinterlässt 82 bis 94 Proc. Eisenoxyd beim Verbrennen. Ein Sechsfachcarburet, nämlich eine Verbindung von 60 Eisen mit 40 Kohle (1 Mischungsgewicht Eisen mit 6 Mischungsgewichten Kohle) würde beim Verbrennen 86,5 Eisenoxyd hinterlassen müssen. Weil das Polycarburet bis jetzt noch nicht rein hat dargestellt werden können, so muss es noch unentschieden bleiben, ob diese Zusammensetzung die richtige ist.

Es bestätigt sich also auch durch die Erscheinungen beim Auflösen in Säuren die grosse Uebereinstimmung des Verbindungszustandes der Kohle mit dem Eisen in dem gehärteten Stahl und in dem weissen Roheisen, so wie in dem, durch anhaltendes Glühen weich und grau gewordenen, weissen Roheisen und dem nicht gehärteten Stahle. Das graue Roheisen verhält sich bald wie nicht gehärteter, bald wie gehärteter Stahl, welchem noch ungebundenes Kohlemetall beigemengt ist. Das halbirte Roheisen steht zwischen dem weissen und dem grauen Roheisen in der Mitte.

Bei der Einwirkung der Säuren auf das kohlehaltige Eisen nimmt nur der Graphit an den Veränderungen, welche das Eisen und die damit verbundene Kohle erleiden, nicht, oder doch nicht weiter Theil, als dass er auf mechanische Weise die Wirkung schwächt. Aber die mit dem Eisen chemisch verbundene Kohle muss bei der Einwirkung der Säuren allen den Veränderungen unterliegen, welche das Eisen selbst erleidet. Bei den Säuren, welche sich durch Wasserzersetzung wirksam zeigen, vereinigt sich der Wasserstoff mit der Kohle. Sie wird daher entweder gasförmig in Verbindung mit Wasserstoff verflüchtigt, oder sie nimmt, ausser dem Wasserstoff, auch noch Sauerstoff auf und bildet eine ölartige Flüssigkeit, oder sie bleibt, als eine schwarze, leicht brennbare (oxydirte? oder hydrogenhaltende?) Substanz, unaufgelöst zurück. Bei den Säuren hingegen, die dadurch auf das

Eisen wirken, dass sie selbst den Sauerstoff an dasselbe abtreten, muss die Kohle ebenfalls mit oxydirt werden, so, dass sie entweder als kohlensaures (?) Gas entweicht, oder dass sie in einem besondern oxydirten Zustande von der Säure mit aufgelöst wird, oder dass sie als stärker oxydirte Kohle, nämlich als ein röthlichbraunes, leicht entzündliches Pulver, zurück bleibt. Dieser Erfolg wird immer eintreten, wenn man sich die Kohle mit der ganzen Masse des Eisens verbunden denken kann, und widerstände diese Verbindung der Einwirkung der Säuren: so würde ein solches Carburet bei der Auflösung des Kohle-Eisens ganz in ähnlicher Art zurück bleiben, wie der Graphit bei der Auflösung des grauen Roheisens. Ein solches Carburet ist nun zwar wirklich in den oben angeführten Eisenarten vorhanden, aber es wird von den Säuren so schnell zerstört, dass es nur in einem nicht mehr vollkommenen Zustand erhalten werden kann. — Um dieser Veränderung, welche die Kohle und die Carburete in dem kohlehaltenden Eisen durch die Einwirkung der Säuren erleiden, zu entgehen, hat man versucht die Eisenarten auf andere Weise zu zerlegen, und hat sich dazu besonders des Hornsilbers bedient. Aber auch sogar in Wasser, welches Salze mit alkalischer und erdiger Basis aufgelöst enthält, wird das Eisen, nach Verlauf von Jahren zerstört, welcher Zerstörung auch das den Säuren so sehr widerstehende Roheisen nicht entgeht. Man hat Gusseisen, welches eine lange Reihe von Jahren hindurch in der Tiefe des Meeres versenkt war, in einem ganz zerstörten Zustande wieder angetroffen. Die Wirkung der Salze erstreckte sich jedoch nur darauf, einen Theil des Eisens aufzulösen, während ein anderer Theil Eisen in Verbindung mit der Kohle zurück blieb. War das Eisen graues Roheisen, so bleibt mit dem Kohle-Eisen auch Graphit zurück. Das Eisen erleidet dabei fast dieselben Veränderungen, als wenn es mit stark verdünnten Säuren lange Zeit stehen bleibt. Wahrscheinlich werden die salz- und schwefelsauren Salze im Meerwasser durch das Eisen zersetzt. Das zurückbleibende Kohle-Eisen (nicht der Graphit) besitzt die merkwür-

dige Eigenschaft, sich beim Trockenwerden an der Luft, wahrscheinlich durch Wasserzersetzung, stark zu erhitzen, und sogar glühend zu werden, wie es auch bei dem Rückstande der Fall ist, welchen das mit schwachen Säuren längere Zeit behandelte Roheisen hinterlässt. Auch in reinem Wasser kann das Roheisen, durch die Länge der Zeit, in eine graphitische Masse verwandelt werden. Dann ist es die Kohlensäure, welche aus der Luft an das Wasser tritt, und das Eisen oxydirt. Diese Umänderung erfolgt höchst langsam, und ist, wegen des sich zugleich mit absetzenden Eisenrostes, nicht von den auffallenden Erscheinungen begleitet, welche das durch Meerwasser oder durch schwache Säuren gebildete Kohle-Eisen darbietet.

Die allmälige Zerstörung des Stahls und des Roheisens im Meerwasser u. s. f. gewährt also auch nicht das Mittel, um zu einem vollkommenen Aufschluss über die Verbindungszustände der Kohle mit dem Eisen zu gelangen. Auch bei der Zersetzung des Hornsilbers durch die verschiedenen Eisenarten erleidet die Kohle schon eine Veränderung. Die weichen Eisenarten hinterlassen schwarzbraune, unmagnetische Kohle und eine graphitische Masse, ganz derjenigen ähnlich, die durch Behandlung mit Säuren erhalten wird. Nach kurzer Zeit verwandelt sich aber auch die graphitische Masse durch das Hornsilber in eine schwarzbraune Kohle, so dass man auch durch das Hornsilber das Polycarburet nicht rein und ohne eine bereits erlittene Zersetzung darstellen kann. Zwar lässt es sich durch Hornsilber in grösserer Menge, und vielleicht in grösserer Reinheit, als durch Auflösen in Säuren, erhalten, allein es fehlt an einem sichern Merkmale, woraus sich beurtheilen liesse, ob die Zerlegung weit genug, oder schon zu weit vorgeschritten ist. Das graue Roheisen lässt ausser dem Carburet, oder einer graphitischen Masse, auch noch das ungebundene Kohlemetall im Zustande des Graphits zurück. Die harten Eisenarten geben schwarzbraune Kohle, wenn die Zersetzung vollständig erfolgt ist. Aber der Process schreitet bei den harten Eisenarten ungemein langsam fort, indem sich eine Koh-

lerinde bildet, welche den noch unzersetzten Eisenkern umgiebt. Desshalb sowohl, als auch um die Menge der chemisch gebundenen Kohle in dem zu zersetzenden Roheisen möglichst zu vermindern, und die aus den Veränderungen, welche die gebundene Kohle erleidet, entspringenden Irrthümer bei der quantitativen Bestimmung des Kohlegehaltes so viel als möglich zu beseitigen, ist es vorzuziehen, das harte Roheisen — welches nur gebundene Kohle enthält — durch Schmelzen in verschlossenen Thontiegeln und durch höchst langsames Erkalten in weiches, graues Roheisen zu verwandeln, und dieses dann durch Hornsilber zu zersetzen. Bei dem gehärteten Stahle lässt sich dieses Mittel zwar auch anwenden, allein mit einem weniger günstigen Erfolge, weil die chemisch gebundene Kohle nur in Polycarburet verwandelt wird, indem sich kein Kohlemetall als Graphit ausscheidet.

Alle Erscheinungen, welche die verschiedenen Eisen beim Glühen, Schmelzen und Erstarren unter verschiedenen Umständen zeigen, so wie das physikalische und chemische Verhalten derselben, machen es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass der Zustand, in welchem sich die Kohle in kohlehaltigen Eisen befindet, ein dreifacher ist, indem sie theils im ungebundenen Zustand, als Kohlenmetall (Graphit), vom Eisen aufgenommen wird, theils mit der ganzen Masse des Eisens verbunden, theils endlich mit einer gewissen Quantität Eisen zu einer bestimmten chemischen Verbindung (zu einem bestimmten Polycarburete) vereinigt ist, und von einer andern überwiegenden Quantität Eisen, welche an jener Verbindung keinen unmittelbaren Antheil nimmt, aufgelöst gehalten wird. Von der Menge der Kohle ist der Grad der Weichheit des Eisens niemals abhängig, sondern diese wird blos durch das Ausscheiden, oder durch das bestimmtere Hervortreten der Kohle bedingt, sey es als freie, ungebundene Kohle, oder als Polycarburet. Bei den Untersuchungen, ob allen diesen Verbindungen bestimmte Mischungsgewichte zum Grunde liegen, oder ob sie nach ganz unbestimmten Verhältnissen stattfinden, ist natürlich mit dem weissen Rohei-

sen der Anfang zu machen, weil die Carburete, welche die weichen Eisenarten enthalten, über deren wahrscheinliche Zusammensetzung schon oben geredet ist, nur abgeleitete Verbindungen sind, deren Quantität von der Menge der Kohle überhaupt abhängig seyn muss, welche das Eisen aufgenommen haben kann.

Weil noch niemals weisses Roheisen angetroffen worden ist, welches über 5,3 Procent Kohle enthält, und weil dieses weisse Roheisen an Gewicht nicht zunimmt, wenn es lange Zeit im Kohlentiegel, unter einer Decke von Kienruss, im Fluss erhalten wird: so muss daraus geschlossen werden, dass das mit einer Umgebung von Kohle geschmolzene Eisen nicht mehr als höchstens 5,3 Procent Kohle aufzunehmen vermag. Diess ist etwa der Kohlegehalt, welcher in dem vollkommensten und reinsten weissen Roheisen mit den ausgezeichnetesten Spiegelflächen angetroffen wird. Dieses Roheisen könnte man neutrales nennen, weil 2 Mischungsgewichte Eisen und 1 Mischungsgewicht Kohle dasselbe zusammen setzen und ein wahres Subcarburet bilden. Versucht man es, den Kohlegehalt der anderen weissen Roheisenarten, mit einem geringern Kohlegehalt, auf ein bestimmtes Mischungsverhältniss zum Eisen zurück zu führen, so würde man jedes mögliche, folglich ganz unwahrscheinliche, Verhältniss erhalten. Die Gleichartigkeit der Masse lässt es aber kaum bezweifeln, dass das Eisen und die Kohle sich in jedem harten und weissen Eisen in dem Zustande der gegenseitigen chemischen Bindung befinden, ohne dass ein Theil Eisen von dieser Verbindung ausgeschlossen wäre. Es scheint daraus zu folgen, dass sich Kohle und Eisen, bis zu einem gewissen Maximo des Kohlegehalts, in allen Verhältnissen mit einander verbinden können, und dass diese Verbindung unter gewissen Umständen auch nicht aufgehoben wird.

Obgleich in dem weissen Roheisen mit vollkommenen Spiegelflächen fast immer 5,25 Proc. (chemisch gebundener) Kohle gefunden werden: so ist die Abnahme seines blätterigen Gefüges bei einem bis 4,25 Proc. vermin-

derten Kohlegehalte doch noch nicht sehr merklich. Schreitet aber die Verminderung des Kohlegehaltes noch weiter fort, so geht der Bruch, aus dem blätterigen, strahligen und dichten, in einen körnigen über. Die weisse Farbe nimmt in demselben Verhältniss ab, als das körnige Gefüge mehr hervortritt, und macht einer grauen Platz, die mit der fortgehenden Verminderung des Kohlegehaltes demnächst wieder lichter wird, je nachdem sich das Eisen, durch die unendlich vielen, kaum bemerkbaren Uebergänge, mehr dem stahlartigen Roheisen, oder dem roheisenartigen Stahle, dem eisenartigen Stahl oder dem stahlartigen Eisen nähert. Die sogenannten luckigen Flossen enthalten noch $3\frac{1}{2}$ Proc. Kohle und verhalten sich schon wie ein sehr harter (nicht gehärteter) Stahl. Vielleicht wird man eine künstliche Grenze zwischen Roheisen und Stahl ziehen können, wenn man festsetzt, alles Kohle enthaltende Eisen, welches durch Schmelzen in verschlossenen Thontiegeln und durch langsames Erstarren Graphit ausscheidet, (oder sich in graues Roheisen verwandelt) Roheisen zu nennen; die Benennung Stahl hingegen für dasjenige Eisen beizubehalten, welches bei einer ähnlichen Behandlung nur ein weiches Eisen giebt, in welchem die Isolirung der Kohle nur bis zur Bildung eines Polycarburets fortgeschritten ist. Dann würde sich aber wahrscheinlich zeigen, dass mancher Gussstahl noch Roheisen genannt werden könnte, denn sein Kohlegehalt beträgt 2,8 bis 3 Proc., bei den härtesten Arten vielleicht noch mehr, und dann muss er, bei höchst langsamem Erstarren, unbezweifelt noch Graphit ausscheiden. Bei dem sogenannten Rohstahle variirt der Kohlegehalt zwischen 2,3 und 1,25 Procent. Cementstahl, den ich untersuchte, hielt nur 1,75 Procent Kohle, auch wohl nur 1,3 Proc.; allein er gehörte zu den weicheren Stahlarten. Bei dem weichsten, eisenartigen Stahle scheint der Kohlegehalt nicht unter 0,9 Proc. herabzusinken. Eisen von noch geringerm Kohlegehalte würde mit gleichem Rechte hartes Stabeisen, als weicher Stahl, zu nennen seyn; denn es giebt Stabeisen, welches 0,5 Procent Kohle enthält, ein Kohlegehalt, der fast allen

harten, festen und vorzüglich guten Stabeisen zukommt. Selbst das weichste Stabeisen enthält noch 0,2 Proc. Kohle. Nur das verbrannte Eisen ist ganz frei von Kohle.

Schwieriger ist es, sich eine richtige Vorstellung zu machen, wie das Polycarburet, in dem geglüheten weissen Roheisen und in dem durch Glühen weich gemachten Stahle, mit der Masse des Eisens, welche an dieser Verbindung keinen Antheil nimmt, vereinigt seyn möge. Die Erscheinungen beim Auflösen dieser Eisenarten in Säuren, machen es nicht wahrscheinlich, dass alle vorhandene Kohle zur Bildung dieser Carburete verwandt wird, indem noch immer ein Theil Kohle mit dem Eisen verbunden bleibt, jedoch in einem solchen Verhältnisse, dass die Geschmeidigkeit des Eisens nicht darunter leidet; also etwa in dem Verhältnisse, wie es sich in dem festen und harten Stabeisen befindet. Man wird sich also alles kohlehaltige weiche Eisen, welches nicht graues Roheisen ist, als ein inniges Gemenge von Eisen, welches noch einen geringen Antheil Kohle behalten hat, mit jenem Polycarburete vorstellen müssen, dessen Zusammensetzung bis jetzt noch nicht bekannt ist. Gemische aus Kupfer und Zinn zeigen ein ganz ähnliches Verhalten, und wahrscheinlich wird man in der Folge mehrere Beispiele antreffen, wenn die Natur der metallischen Legirungen erst genauer untersucht seyn wird.

Ein bestimmtes Mischungsverhältniss des Eisens mit der Kohle im *grauen* Roheisen lässt sich noch weniger erwarten, weil es in dem weissen Roheisen, aus welchem das graue entstanden ist, nicht angetroffen wird, und weil bei dieser Umänderung, nach Verschiedenheit der Umstände, bald mehr, bald weniger Kohemetall ausgeschieden werden kann. Wichtiger ist es, den Zustand der Verbindung des Eisens mit Kohle zu kennen, in welchem sich die mit dem Graphit gemengte Masse des Eisens, aus welcher das graue Roheisen besteht, eigentlich befindet. Einige graue Roheisenarten scheinen wirklich noch etwas Polycarburet zu enthalten; bei mehreren dürfte indess die Kohle, welche sich als reines Metall nicht ausgeschieden hat, mit der ganzen Mas-

se des Eisens verbunden seyn. Diese Verhältnisse sind indess so schwierig zu ermitteln, dass es genügt, zu wissen, wie viel Kohle sich im ungebundenen, und wieviel sich im gebundenen Zustand in dem grauen Roheisen befindet. Es mögen hier die Analysen von fünf Arten von grauem Roheisen folgen, welche mit aller Sorgfalt angestellt sind, um den Kohlegehalt zu bestimmen:

In 100 Theilen grauem Roheisen	befinden sich		
	gebundene Kohle	ungebundene Kohle	Summe des Kohlegehalts
Von der Sayner Hütte bei Coblenz, bei Holzkohlen aus Brauneisenstein erblasen	0,89	3,71	4,6
Von der Widdersteiner Hütte im Siegenschen, bei Holzkohlen aus Brauneisenstein, mit einem Zusatze von Spatheisenstein, erblasen	1,03	3,62	4,65
Von der Malapaner Hütte in Oberschlesien, aus Sphärosiderit bei Holzkohlen erblasen	0,75	3,15	3,9
Von der Königshütte in Oberschlesien, aus ockerigem Brauneisensteine bei Coaks erblasen	0,58	2,57	3,15
Ebenfalls daher, aber von einem weniger hitzigen Gange des Ofens	0,95	2,70	3,65

Diese Untersuchungen zeigen, dass das graue Roheisen nur wenig gebundene Kohle enthält, wesshalb es auch durch das plötzliche Ablöschen nach dem Glühen nicht den Grad der Härte erlangt, den der weichere Stahl bei dieser Behandlung erhalten würde. Sie zeigen ferner, dass der Kohlegehalt des grauen Roheisens geringer ist, als der des weissen Roheisens mit Spiegelflächen, und dass der Kohlegehalt sich vermindert, je grösser die Hitze ist, bei der es im Hohenofen dargestellt wird. Das graue Roheisen würde, wegen des geringen Gehalts an gebundener Kohle, eine grosse Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit zeigen müssen, und diess würde auch ohne Zweifel der Fall seyn, wenn

der Graphit nicht, auf eine ganz mechanische Weise, den Zusammenhang der Eisentheilchen unterbräche. Sehr merkwürdig ist es, dass das Roheisen in der gewöhnlichen Temperatur einen höhern Grad von Geschmeidigkeit zeigt, als wenn es im glühenden Zustand unter dem Hammer bearbeitet wird.

Alles weisse Roheisen, welches wenig Kohle enthält, (die luckigen Flossen) so wie der Gussstahl mit einem grossen Kohlegehalt, ändern sich, eben so wie jedes andere weisse Roheisen mit dem grössten Kohlegehalt, in graues Roheisen um, wenn sie in einer sehr starken Hitze im Thontiegel einige Zeit lang flüssig erhalten und dann mit grosser Sorgfalt langsam zum Erstarren gebracht werden. War die Schmelzhitze nicht gross genug gewesen, so erhält man nur weiches, graues Eisen, welches keine ungebundene Kohle (Graphit), sondern ein Polycarburet enthält. Der Erfolg ist dann von demjenigen nicht verschieden, der durch das blose anhaltende Glühen und langsame Erkalten hervorgebracht werden kann, obgleich in diesem Falle mehr Kohle, mit der ganzen Masse des Eisens verbunden, also an der Bildung des Polycarburetes keinen Antheil nehmend, zurück zu bleiben scheint. Diess ist auch der Grund, wesshalb der gehärtete Stahl um so weicher wird, je länger und je stärker man ihn erhitzt.

Das kohlehaltende Eisen erhält, durch Bestreichen mit Säuren, eine dunklere Farbe als das Stabeisen. Je weicher das Eisen ist, desto lichter bleibt der Fleck, den die Säuren auf der Oberfläche zurück lassen. So wie das Anlaufen ein Mittel ist, das härtere und das weichere Eisen durch die Farbenschattirung zu unterscheiden, und zu prüfen, ob ein Stab aus durchaus gleichartigem Eisen besteht: so ist auch das Aetzen oder Beitzen der Oberfläche des Eisens ein Mittel, die härteren und weicheren Stellen deutlich von einander zu unterscheiden. Man macht von dieser Wirkung der Säuren häufig absichtlich Gebrauch, um die härteren Stellen (beim ächten Damast) recht deutlich hervortreten zu lassen. Dann muss man sich aber der Salpetersäure bedienen, indem die Salz- und Schwefelsäure zu einer Verbindung der Kohle mit Wasserstoff Anlass geben, und daher

oft gar nicht einmal einen schwarzen Fleck zurück lassen würden.

Zur Bestimmung des Kohlegehalts im Roheisen hat Hr. *Berthier* (*Ann. de chim. et de phys.* Jun. 1830) in Vorschlag gebracht, das Roheisen in Feilspäne zu verwandeln, eine genau abgewogene Menge davon in eine flache Porcellanschale zu bringen und mit reiner, sehr verdünnter Essigsäure zu übergiessen. Es entsteht sogleich eine Entwickelung von Wasserstoffgas, die aber aufhört, wenn man die Säure in ein anderes Gefäss abgiesst, weil sich das Eisen dann auf Kosten der Luft weiter oxydirt, besonders wenn es immer mit Wasser feucht erhalten wird. Die Feilspäne rosten in kurzer Zeit so fest zusammen, dass sie mit einer Reibekeule in der Schale zerrieben werden müssen. Dann schüttet man die abgegossene und zurückgestellte Essigsäure wieder auf, rührt das Gemenge wohl um, giesst die Säure vorsichtig wieder ab, und lässt die Späne abermals etwa 2 Tage lang ruhig an der Luft stehen. Dann wird die Säure wieder zurück gegossen, und diess Verfahren so oft wiederholt, bis sich alles Eisen vollständig oxydirt hat. Weil die Oxydation nicht durch die Säure, sondern durch den Sauerstoff der Luft (ob nicht aber auch durch das Wasser?) bewirkt wird: so glaubt Hr. *Berthier*, dass sich nur wenig Wasserstoff entwickelt, und dass daher der Kohlegehalt des Eisens ziemlich genau gefunden werden müsse. Schon nach Verlauf von 8 Tagen ist die Oxydation erfolgt, wenn man nicht mehr als 10 Grammen Roheisen zur Untersuchung anwendet. Alsdann wird der Inhalt beider Schalen vollständig zusammengegossen und etwas reine Salzsäure hinzugefügt, welche nur dann noch etwas Wasserstoffgas entwickelt, wenn die Oxydation des Eisens nicht vollständig erfolgt seyn sollte. Das oxydirte Eisen mit den Säuren wird in Digestionswärme gebracht, die Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und dann noch etwas Salzsäure hinzugefügt, welche Kohle und Kieselerde zurück lässt. Das Verhältniss beider wird bestimmt, indem man das Gemenge stark trocknet, das Gewicht aufsucht, die Kohle

verbrennen lässt, und aus dem Gewichte der Kieselerde das der verbrannten Kohle findet.

Roheisen, welches bei seiner Bildung in den Schmelzöfen Schwefel aufzunehmen Gelegenheit hat, geht sehr schnell aus dem flüssigen in den festen Zustand über. Daher erscheint es auch bei der geringsten Abnahme der Temperatur schon ganz dickflüssig, mit rother Farbe, und desshalb ist es sehr schwer, sowohl im Grossen, als bei der Tiegelprobe im Kleinen, graues Roheisen bei der Reduction Schwefel oder Schwefelsäure haltender Eisenerze zu bekommen. Es scheint nur ein höchst geringer Schwefelgehalt erforderlich zu seyn, um das Roheisen dickflüssig zu machen. Diese Dickflüssigkeit ist vielleicht auch die Ursache, wesshalb alles Schwefel haltende Roheisen, besonders wenn es zur weissen Art gehört, viele Höhlungen und Blasenräume erhält. Roheisen, welches beim Verfrischen ein, wegen seines starken Rothbruches durchaus unbrauchbares, Stabeisen gab, enthielt nur 0,371 Proc. Schwefel. Es war absichtlich, durch einen Zusatz von Gyps, zu der Beschickung erzeugt worden, um den Einfluss des Schwefels auf das Roheisen zu beobachten. Daher ist es nicht zu glauben, dass irgendwo Eisenerze verschmolzen werden, aus welchen Roheisen mit einem grössern Schwefelgehalt ausgebracht wird.

Ein grosser Phosphorgehalt ertheilt dem Roheisen einen schnellen, aber ruhigen Fluss. Das Roheisen bleibt auch lange flüssig, und eignet sich daher vorzüglich zur Anfertigung von Gusswaaren, weil es zugleich dünnflüssig ist. Bei einem Phosphorgehalte des Roheisens von 1,5 Procent ist indess die Abnahme der Festigkeit des Roheisens schon sehr bemerkbar. Der Phosphorgehalt des Roheisens aus solchen Erzen, in denen sich gar kein Phosphor auffinden lässt, beträgt selten unter 0,2 Procent. Der grösste Phosphorgehalt, den ich bisher im Roheisen aus Wiesenerzen gefunden habe, war 5,6 Procent.

Nachschrift des Herausgebers. — **Der vorstehende Aufsatz ist, mit Bewilligung des Herrn Verfassers, aus dessen unlängst**

erschienenem klasssichen Werke: *System der Metallurgie, geschichtlich, statistisch, thoretisch und technisch* (Berlin bei *G. Reimer* 1831 u. 1832. 5 Bände in gr. 8., nebst einem Atlas mit 51 Kpfrtfln. in gr. Fol. Pr. 30 Thlr.) Bd. IV. S. 36—81 entlehnt worden, theils um das chemische Publicum überhaupt auf dieses werthvolle Werk aufmerksam zu machen und zum Studium desselben anzuregen, theils aber auch, um den Blick auf die abweichenden Ansichten hinzuwenden, welche der vielerfahrene Herr Verfasser über die eben verhandelten Gegenstände ausspricht, im Gegensatze dessen namentlich, was von französischen Chemikern und Metallurgen in neuerer Zeit darüber gesagt worden. Einen nicht minder angenehmen Dienst glauben wir dem Leser ferner noch dadurch zu leisten, dass wir in einem der nächstfolgenden Hefte uns der Erlaubniss des berühmten Herrn Verfassers bedienen, auch Einiges über das Kupfer, und namentlich die eigenthümlichen Erfahrungen desselben über die Natur des *hammergahren* Kupfers, aus derselben Quelle mitzutheilen.

Zur organischen Chemie.

1. *Ueber die Wirkung der Untersalpetersäure auf die fetten Oele und über die daraus hervorgehenden Producte,*

von

Felix Boudet *).

Herr *Poutet*, Apotheker zu Marseille, hat bekanntlich vor längerer Zeit eine kalt bereitete Auflösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure als Erkennungsmittel für die Reinheit des Baumöles vorgeschlagen, indem er gefunden hatte, dass reines Olivenöl, mit dieser Lösung gemischt, nach einigen Stunden gerann und fest wurde, da hingegen die Samenöle fast ganz flüssig blieben. Welchen Bestandtheilen des Reagens diese Reaction zugeschrieben werden müsse, und welche Veränderung seiner chemischen Eigenschaften das Baumöl dabei erleide, ist

*) Aus dem *Journ. de Pharmacie etc.* Septbr. 1832. S. 469 ff. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos*.

von *Poutet* nicht erforscht worden. Diese Lücke auszufüllen hat nun Herr *F. Boudet* eine Reihe von Versuchen unternommen, welche ihn zu interessanten Resultaten führten. Er fand durch überzeugende Versuche, dass weder salpetersaures Quecksilberoxyd, wie *Poutet* glaubte, noch salpetersaures Quecksilberoxydul, wie *Pelletier* der Meinung war, einen Antheil an jener Reaction habe, sondern dass sie lediglich durch den Gehalt der Probeflüssigkeit an salpeterigsaurem Salze bedingt werde, dessen Base übrigens auch ohne Einfluss ist, wie nachfolgende Versuche darthun.

Unter eine mit Quecksilber angefüllte Glocke wurde eine gewissse Quantität Baumöl gebracht, dann 200 Vol. Stickoxydgas und 100 Vol. Sauerstoffgas darunter geleitet. In dem Mass, als letzteres Gas mit dem Stickoxyd in Berührung trat und es in Untersalpetersäure verwandelte, wurde diese von dem Oel absorbirt und beide Gase verschwanden fast in dem Momente, wo der letzte Antheil Sauerstoffgas eingeleitet wurde, so dass ausser dem Quecksilber und dem heiss und gräulich gewordenen Oele nichts in der Glocke zurückblieb. Das Oel hatte übrigens in Betreff seiner Consistenz keine Veränderung erlitten; es wurde aber bald trübe und erstarrte nach Verlauf von zwei Stunden vollständig.

Als der Versuch mit Anwendung von Untersalpetersäure wiederholt wurde, welche durch Destillation von salpetersaurem Bleioxyd erhalten worden, war der Erfolg derselbe.*)

Nachdem diese Thatsache einmal festgestellt war, vertauschte nun Herr *Boudet* im Verfolge seiner Untersuchungen jene salpetersaure Quecksilberlösung mit Untersalpetersäure. Die Versuche selbst, so wie die daraus hervorgegangenen Resultate beschreibt der Verfasser unter nachfolgenden Rubriken.

*) Schon *Binder* fand, dass rauchende rothe Salpetersäure, am Besten aber das *Salpetergas* selbst, an der Stelle des salpetersauren Quecksilbers angewandt werden könne. (*Pfaff's* Materia Medica. B. VII. S. 45.) *D.*

Wirkung der Untersalpetersäure auf Baumöl.

Zuvörderst schien es interessant, zu erforschen, in welchen Verhältnissen dieses Reagens angewandt werden müsse, um die vollständigste Umwandelung des Baumöles zu bewirken. Weil aber jene Säure, wegen ihrer grossen Flüchtigkeit keine genaue Wägung erlaubt haben würde, vermischte ich sie mit drei Theilen Salpetersäure von 38° (1,35), wodurch es mir gelang, derselben mehr Beständigkeit zu geben und nachfolgende Versuche ohne Beschwerde anzustellen. *)

600 Gr. Baumöl wurden bei einer Temperatur von 16° C. in 6 kleine cylindrische Gefässe gleichmässig vertheilt, dann zu jeder Portion eine verschiedene Quantität des beschriebenen Reagens zugesetzt, der Inhalt sämmtlicher Gefässe zu gleicher Zeit gemischt und letztere unter zuweiligem Umrühren sich selbst überlassen.

Als Massstab für die Einwirkung der angewandten Mengen des Reagens wurde die Schnelligkeit, mit welcher die Umwandelung des Oeles vor sich ging, angenommen, und zu diesem Behufe der Augenblick, bei welchem jede der Mischungen ihre Flüssigkeit verlor, d. h. wo sie beim Umkehren des Gefässes unbeweglich blieb, beobachtet. Wenn man Sorge trägt, mit dem Umrühren des Oels einzuhalten, sobald es sich zu trüben anfängt, so ist es leicht, diesen Augenblick bis fast auf die Minute zu bestimmen und eine Genauigkeit in dieser Beziehung zu erreichen, deren jede andere Verfahrungsweise unfähig seyn würde.

Nachfolgende Tabelle giebt die relativen Verhältnisse von Olivenöl und Untersalpetersäure an, welche zusammen vermischt wurden, so wie auch die Zeit, innerhalb welcher jedes Gemeng erstarrte.

Baumöl.	Untersalpetersäure.	Zeitlänge.
100 Gr.	$\frac{1}{33}$	70 Minuten.
"	$\frac{1}{50}$	78 "
"	$\frac{1}{75}$	84 "
"	$\frac{1}{100}$	130 "
"	$\frac{1}{200}$	435 " oder 7 Stunden.
"	$\frac{1}{400}$	Keine Wirkung.

*) *Ich* schreibe hier die Verwandelung des Oeles der Unter-

Man ersieht hieraus, dass $\frac{1}{200}$ Untersalpetersäure hinreichend ist, um das Baumöl zum Erstarren zu bringen. Die Erscheinung findet allerdings viel langsamer Statt, als bei Anwendung einer grössern Dosis, die Consistenz is aber fast dieselbe. Merkwürdig ist hierbei, dass die Zeit, innerhalb welcher mit $\frac{1}{200}$ Untersalpetersäure das Erstarren stattfindet, genau dieselbe ist, welche $\frac{8}{100}$ des Reagens von *Poutet* erfordern würden, um dasselbe Resultat hervorzubringen. Es scheint, dass man hieraus den Schluss ziehen könne, dass jenes Reagens $\frac{1}{16}$ seines Gewichts Untersalpetersäure enthalte. Welchen Ursprung auch die der Prüfung unterworfenen Proben von Baumöl haben mögen, sie verhalten sich, wenn sie nur rein sind, in gleicher Weise, und bieten in Hinsicht auf die zu ihrer Erstarrung nöthige Zeit keine merklichen Unterschiede dar.

Wenn man, anstatt das Oel mit einigen Hunderttheilen Untersalpetersäure zu behandeln, dasselbe mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes von diesem Reagens nach und nach vermischt, so sind die Erscheinungen anderer Art. Es wird viel Wärme entwickelt, das Oel schäumt lebhaft auf, wird grün und zähe, anstatt fest zu werden. Vermischt man es in diesem Zustande mit der fünf- oder sechsfachen Menge Baumöl, so wirkt es darauf, wie Untersalpetersäure selbst und macht es erstarren.

Aus diesen sämmtlichen Beobachtungen scheint mir hervorzugehen, dass die in gewissen Verhältnissen angewandte Untersalpetersäure auf Baumöl eine constante Einwirkung ausübt, und dass *ein* Theil jenes kräftigen Agens hinreicht, um 200 Theile des letztern in einen starren fetten Körper zu verwandeln, von dem man bis dahin kein anderes Merkmal, als das der Starrheit, erkannt hat.

Das Baumöl würde sich durch diese Eigenschaft von den anderen Oelen vollkommen unterscheiden, wenn es

salpetersäure zu, betrachtet man indess diese letztere als ein Gemenge von Salpetersäure und salpeteriger Säure, so kann man wohl annehmen, dass letztere allein die Ursache der Erstarrung des Oels ist.

dieselbe mit keinem andern theilte; aber die Analogie, welche ihre Zusammensetzung und Beschaffenheit mit mehreren anderen vegetabilischen Oelen darbietet, sprach gegen die Annahme, dass sie allein das Vorrecht habe, unter dem Einflusse der Untersalpetersäure eine so vollständige Umänderung zu erleiden; daher untersuchte ich auch sogleich beim Beginn meiner Versuche mehrere andere Oele in dieser Beziehung, und ich erkannte bald, dass Oel von süssen und bittern Mandeln, von Hasselnüssen und von Anacardiennüssen, ferner Ricinusöl und Rapsöl (Colsaöl) gleich dem Baumöl, die eigenthümliche Fähigkeit besitzen, durch salpetersaures Quecksilber und Untersalpetersäure in starre Fette umgewandelt zu werden.

In beifolgender vergleichender Tabelle habe ich die Zeiten angegeben, innerhalb welcher die gedachten Oele fest wurden.

12 Gr. der Mischung aus Salpetersäure und Untersalpetersäure, entsprechend 3 Gr. wasserleerer Untersalpetersäure, wurden mit 100 Gr. eines jeden Oeles gemischt.

Name des Oeles	Farbe unmittelbar nach der Mischung	Zeitlänge in Minuten ausgedrückt	Verhältniss zum Olivenöle Erstarrungszeit = 10 gesetzt.
Baumöl	bläulich grün	73′	10,0
Oel von süssen Mandeln	schmutzig weiss	160′	22,2
Oel von bittern Mandeln	dunkelgrün	160′	22,2
Oel von Hasselnüssen	bläulich grün	103′	14,0
Oel von Anacardien	schwefelgelb	43′	6,0
Ricinusöl	goldgelb	603′	82,6
Rapsöl (Colsaöl)	braungelb	2400′	328,0

Bei Uebersicht dieser Tabelle erkennt man, dass die Vergleichung der Zeitlängen, innerhalb welcher das Erstarren eines jeden Oeles vor sich ging, eine positive Identität zwischen dem Oele von bitteren und dem von süssen Mandeln feststellt, dagegen die übrigen Oele durch sehr bemerkliche Unterschiede von einander absondert.

Lein-, Hanf-, Nuss-, Mohn- und Bucheckeröl er-

litten durch Behandlung mit $\frac{1}{50}$ Untersalpetersäure keine Veränderung ihrer Consistenz, noch sonst eine merkliche Modification, ausser in Hinsicht der Farbe. Mohnöl wurde schwach gelb, Buchecker- und Nussöl nahmen eine charakteristische Rosenfarbe an. Nach Verlauf einiger Tage war in den meisten ein geringer Absatz entstanden. Später endlich zeigten sämmtliche Oele eine der Jodtinctur ähnliche Färbung; die beiden letzteren unterschieden sich von den anderen durch eine weniger dunkle Nüance.

Aus dieser Darstellung ergiebt sich nun, dass den Oelen, bei welchen man bis dahin keine andere wesentliche Unterschiede bemerkt hat, als diejenigen, worauf sich ihre Eintheilung in trocknende und nicht trocknende gründet, aus diesen verschiedenen Beziehungen zur Untersalpetersäure ein neues Unterscheidungsmerkmal erwächst: so dass man sie in unter dem Einflusse dieses Reagens erstarrende und nicht erstarrende eintheilen kann. Nimmt man das Ricinusöl aus, dessen eigenthümliche Eigenschaften dasselbe ohnehin ausser diesen Bereich setzen, so findet man, dass sich diese beiden Classificationen entsprechen, indem die nicht trocknenden Oele mit den erstarrenden übereinstimmen, und die trocknenden Oele hingegen der Einwirkung der Untersalpetersäure widerstehen*).

Mithin tragen diese beiden Eigenschaften dazu bei, wichtige Unterschiede zwischen den Oelen herzustellen, und zeigen, wie sehr schwankend und oberflächlich jenes System ist, in Folge dessen sie sich unter einander nur durch die abweichenden Verhältnisse von Olein und Stearin, aus welchen beiden Bestandtheilen sie zusammengesetzt sind, unterscheiden sollen. Auch dürfte diese von mir entdeckte Beziehung zwischen den trocknenden und

---

*) Das Olein und Stearin des Schweinschmalzes erleiden durch Einwirkung dieses Reagens ähnliche Veränderungen. Beide erlangen eine grosse Consistenz und verwandeln sich durch Verseifung in eine saure, bei 57 bis 58° C. schmelzbare, fette Substanz, deren Eigenschaften ich noch nicht vollständig erforscht habe.

nicht trocknenden Eigenschaften der Oele und den Modificationen, welche sie unter dem Einflusse der Untersalpetersäure erleiden, für hinreichend begründet erscheinen, um für die Zukunft daraus, dass ein Oel trocknend oder nicht trocknend ist, gleichzeitig auch schliessen zu können, dass es durch Untersalpetersäure erstarrungsfähig oder nicht erstarrungsfähig sey, und umgekehrt.

Ausserdem ist dieses bemerkenswerthe Reagens nicht allein nützlich zur Unterscheidung der trocknenden und nicht trocknenden Oele unter einander, sondern es kann auch, mit noch mehr Vortheil als das saure salpetersaure Quecksilber, dazu angewandt werden, die Mischungsverhältnisse eines Gemenges zweier Oele von verschiedener Beschaffenheit, besonders eines Gemenges aus Baum- und Mohnöl, zu erkennen.

Bei den Prüfungen, welchen Herr *Poutet* das Baumöl unterwirft, um darin die Gegenwart von Saamenölen zu entdecken, begnügt sich derselbe mit der Untersuchung der Consistenz nach Einwirkung seines Reagens; $\frac{1}{10}$ Mohnöl ist daher das wenigste, was er darin unterscheiden kann, während ich, von einer andern Betrachtungsweise ausgehend, mit Anwendung desselben Reagens, $\frac{1}{100}$ Mohnöl wahrnehmen konnte. Weil jedoch das salpetersaure Quecksilber in seiner Zusammensetzung nicht immer constant ist, so habe ich demselben bei meinen Versuchen die Anwendung einer Auflösung von Untersalpetersäure in Salpetersäure von 35° in bestimmten Verhältnissen vorgezogen, und bin übrigens folgendermassen verfahren.

Ich brachte die Oele in kleine cylindrische Gefässe von gleicher Weite, vermischte sie mit gleichen Dosen des Reagens, bemerkte genau den Zeitpunct der Umschüttelns und überliess sie sich selbst, indem ich Sorge trug, den Augenblick zu beobachten, wo das Oel eine solche Consistenz erlangt hatte, dass das Gefäss, ohne Aenderung de Niveau, umgestürzt werden konnte.

Indem ich in dieser Weise, bei 10° C., mit 100 Gr. Baumöl und 3 Gr. eines Gemengs aus 1 Untersalpetersäure und 3 Salpetersäure von 35° verfuhr, beobachtete ich, dass

die Erstarrung des Baumöls durch $\frac{1}{100}$ Mohnöl um 40 Minuten, durch $\frac{1}{20}$ um 90 Minuten, und um eine noch viel längere Zeit durch $\frac{1}{10}$ des gedachten Oeles verspätigt wurde.

Als ich in anderen Verhältnissen bereitete Gemenge von Salpetersäure und Untersalpetersäure anwandte, und bei mehr oder weniger erhöheten Temperaturen operirte, erhielt ich zwar abweichende, den eben bemerkten aber entsprechende, oft noch mehr hervorstechende Resultate. Uebrigens möchte es doch, wegen der Schwierigkeit, stets genau denselben Bedingungen, namentlich in Betreff der Temperatur, nachzukommen, zweckmässig seyn, um bis auf $\frac{1}{100}$ genaue Resultate zu erhalten, gleichzeitig mit dem zu prüfenden Oele reines Baumöl und auch Mischungen in bestimmten Verhältnissen der Einwirkung des Reagens unter gleichen Bedingungen zu unterwerfen. Man gelangt in dieser Weise zu viel genaueren und feineren analytischen Resultaten, als die des Hrn. *Poutet* sind, und es ist leicht, solche Mengen von Mohnöl wahrzunehmen, welche demselben unfehlbar entgehen würden.

Von dieser Art waren die Erscheinungen, welche ich an den fetten Körpern beobachtet habe, die unter diesen verschiedenen Umständen dem Einflusse der Untersalpetersäure unterworfen wurden. Alle verkünden Verschiedenheiten unter diesen Körpern, welche wesentlicher sind, als die bis dahin beobachteten, auch deutet die wahrhafte Metamorphose mehrerer derselben auf Modificationen, welche die Untersalpetersäure in ihrer chemischen Constitution hervorbringt.

Diese bis dahin kaum noch bemerkten Umwandelungen einiger Oele in starre Fette scheinen noch nicht die Aufmerksamkeit irgend eines Chemikers erweckt zu haben; durch die Erkenntniss der Reactionen, denen sie ihre Entstehung verdanken, erschienen sie mir in einem günstigeren Licht, und es lag mir ob, deren Beschaffenheit näher zu ergründen.

Die erstarrten Oele, welche ich bis dahin untersucht

habe, waren Baumöl, Süssmandelöl*), Haselnussöl, Anacardienöl und Ricinusöl. Die vier ersteren boten ähnliche Eigenschaften und ähnliche Producte dar; ich werde sie daher gemeinschaftlich abhandeln. Vom Ricinusöle, welches sich auch nach seiner Umwandelung so verschieden von den anderen Oelen verhielt wie vorher, werde ich in einem besondern Abschnitte handeln.

Untersuchung der erstarrten Oele von Oliven, süssen Mandeln, Haselnüssen und Anacardien.

Diese Oele sind weiss oder gelblich, je nachdem sie durch Einwirkung von Untersalpetersäure oder von salpetersaurem Quecksilber erzeugt worden sind. In beiden Fällen besitzen sie den Geruch der gelben Salbe (*Unguent. hydrargyri citrin.*) und zeigen, nach Verlauf einiger Tage, auf der Oberfläche eine vollkommen weisse Efflorescenz, welche viel leichter ist, als die übrige Masse. Alkohol von 36° (0,847) löst sie in sehr geringer Menge auf, entzieht ihnen aber leicht die färbende gelbe Substanz. Sie verändern blaues Lackmuspapier nicht, wenn sie mit Anwendung von Untersalpetersäure bereitet worden sind; durch Einwirkung des salpetersauren Quecksilbers erhalten, besitzen sie eine geringe Acidität und bieten auch einige Eigenthümlichkeiten dar, welche von den Nebenbestandtheilen dieses letztern Reagens abhängen.

Diese sämmtlichen Eigenschaften kommen den vier genannten Oelen zu; von den nachfolgenden muss ich gestehen, dass ich sie nur bei dem Baumöle constatirt habe, glaube aber der Analogie nach schliessen zu können, dass sie gleichermassen dem Süssmandelöle, dem Haselnussöl und dem Anacardienöle zukommen.

Wie dem übrigens auch sey, das mittelst salpetersaurer Quecksilberlösung erstarrte Baumöl röthet Lackmus, und seine anfangs gelbe Farbe wird nach einiger Zeit grau. Kalter Aether nimmt die fette Substanz daraus auf und lässt metallisches Quecksilber in fein vertheiltem Zustande zu-

*) Das Bittermandelöl habe ich keiner besondern Prüfung unterworfen, da es mit dem Süssmandelöl identisch erschien.

rück; dahingegen wird letzteres als salpetersaures Salz erhalten, wenn die Behandlung mit Aether kurze Zeit nach dem Erstarren des Oeles vorgenommen wird. In allen Fällen erhält man aber beim Verdampfen des Aethers die fette Substanz selbst.

Diese also, von dem im Aether unlöslichen salpetersauren Quecksilber befreiete, Substanz sollte eigentlich mit der durch Untersalpetersäure erhaltenen identisch seyn; diess ist aber nicht ganz der Fall. Beide erlangen zwar durch Kali eine ziegelrothe Farbe, aber während kaustisches und hydrothionsaures Ammoniak in ersterer eine ähnliche Erscheinung hervorbringen, wird letztere durch das erstere Reagens kastanienbraun und durch das zweite schwarz gefärbt, so wie solches Hr. *Planche* im Jahr 1827 an der gelben, mit Olivenöl bereiteten, Pomade wahrgenommen. Die Eigenschaft, durch Kali gelb gefärbt zu werden, gehört ohne Zweifel dem fetten Körper selbst an, da sie beiden mit einander verglichenen Substanzen gemeinschaftlich war; die schwarze Färbung hingegen, welche durch hydrothionsaures Ammoniak hervorgebracht wurde, scheint mir die Gegenwart von Quecksilber anzudeuten. *Planche*, welcher diese Thatsache zuerst beobachtete, glaubte sie der Gegenwart einer geringen Menge, gleichzeitig mit der fetten Substanz in dem Aether gelösten, ölsauren oder margarinsauren Quecksilbers zuschreiben zu können. Meine Untersuchungen haben mir Gelegenheit gegeben, die Richtigkeit dieser Ansicht zu bestätigen, jedoch mit der Einschränkung, dass das Quecksilbersalz weder ein ölsaures, noch ein margarinsaures, sondern ein Salz von eigenthümlicher Art ist, welches eine neue Säure enthält, worauf ich im Verfolge dieser Abhandlung zurückkommen werde. Ich habe mich dadurch von der Richtigkeit dieses Umstandes überzeugt, dass ich eine Mischung aus erstarrtem Olivenöl und dem erwähnten Salze mit Aether behandelte. Die Auflösung hinterliess beim Verdampfen einen Rückstand, welcher durch hydrothionsaures Ammoniak schwarz gefärbt wurde.

Das erstarrte Olivenöl verliert beim Erhitzen mit Al-

kohol die gelbe Farbe und wird weiss wie Schmalz; wird es in diesem Zustande zwischen ungeleimtem Papiere gepresst, so tritt es an dasselbe eine geringe Menge öliger Substanz ab und ist alsdann rein. Ich habe es *Elaïdin* genannt (von ἐλαις). Diese besondere Benennung wird in der Darstellung der Eigenschaften, welche diesen Körper von allen bisher erforschten fetten Substanzen unterscheiden, ihre Rechtfertigung finden. Ich dehne sie auch auf das erstarrte Mandelöl, Haselnussöl und Anacardienöl aus, und sie bezeichnet also, wie Olein und Stearin, eine eigenthümliche Gatttung fetter Substanzen, deren Namen vom Baumöl entlehnt ist, welches das erste Beispiel davon lieferte.

Vom Elaïdin.

Reines Elaïdin wird weder durch Kali, noch durch kaustisches, noch durch hydrothionsaures Ammoniak gefärbt, woraus hervorgeht, dass die, durch genannte Reagentien in dem gelben Elaïdin hervorgebrachte, Färbung der fetten Substanz selbst nicht angehört, sondern dem gelben Körper, welcher sie begleitet, und den der Alkohol ihr entzieht. Es schmilzt bei 36° C. und löst sich in Aether in jedem Verhältniss auf. Mit siedendem Alkohol von 0,8975 findet diess nicht Statt; denn es sind davon 200 Theile erforderlich, um *einen* Theil Elaïdin aufzulösen. Die Lösung trübt sich beim Erkalten, ohne zu krystallisiren.

Verseifung des Elaïdins.

Erwärmt man vier Theile Elaïdin mit einer Lösung von 1 Theile kaustischen Kalis oder Natrons in 2 Theilen Wasser, so geht die Verseifung leicht vor sich, ohne irgend eine bemerkenswerthe Erscheinung darzubieten. Es wird Glycerin und eine fette Säure gebildet, welche sich mit dem Kali oder Natron verbindet.

Die erhaltene Seife ist in Wasser löslich, besonders in der Wärme; die etwas concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse; sie schäumt beim Umschütteln und wird durch Zusatz einer hinlänglichen Menge Kochsalzes zerlegt, die vollständig abgeschiedene

Seife sammelt sich, zum Theile zersetzt, auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

Salzsäure zersetzt die Seife leicht und scheidet in der Wärme eine saure fette Substanz ab, welche anfangs das Ansehen eines flüssigen Oeles darbietet, beim Erkalten aber zu einer starren, krystallinischen Masse gesteht, welche eine, von allen bekannten fetten Säuren unterschiedene, Säure ist; ich habe sie mit dem Namen *Elaïdinsäure* bezeichnet.

Die Elaïdinsäure entsteht in gleicher Weise durch Verseifung des Elaïdins von Baumöl, Mandelöl, Haselnussöl und Anacardienöl. Eben so wie das Elaïdin selbst, erhält man sie auch nicht unmittelbar von dem normalen Schmelzpuncte, wenn sie nicht aus gereinigtem Elaïdin bereitet worden ist; sie schmilzt dann gewöhnlich 5 oder 6° unter demselben. Die geringe Menge öliger Substanz, worauf dieser Unterschied hinweist, ist indess so unbedeutend, dass ich sie ohne Uebelstand vernachlässigen zu können glaubte. Auch scheint mir nun die Annahme richtig, dass die Untersalpetersäure sowohl Baumöl, als Mandelöl u. s. w. in Elaïdin verwandelt, und dass letzteres unter Einwirkung von Alkalien in Glycerin und Elaïdinsäure zerfällt.

Von der Elaïdinsäure.

Diese Säure, woraus sie auch entstanden sey, schmilzt bei 44° C. und röthet feuchtes Lackmuspapier stark. In warmem Alkohol gelöst, lagert sie sich beim Erkalten in kleinen, der Borsäure ähnlich glänzenden, perlmutterartigen Blättchen daraus ab, welche von den übrigen fetten Säuren durch ihre leichte Krystallisirbarkeit und ihren Glanz leicht unterschieden werden können.

Geschmolzen wird sie vom Aether in jedem Verhältnisse gelöst. Dasselbe ist mit siedendem Alkohol der Fall, worin ihre Löslichkeit so gross ist, dass selbst bei 36° ein Theil Alkohol von 22° (0,923) hinreicht, um 5 Theile davon in Auflösung zu erhalten, während 60 Theile desselben Alkohols kaum einen Theil Margarinsäure im Sieden aufzulösen vermögen.

Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, destillirt die Elaïdinsäure grösstentheils unzersetzt; mit Kupferoxyd calcinirt, wird sie in Wasser und in ein Gas verwandelt, welches von Kali ohne Rückstand absorbirt wird.

Sie sättigt die salzfähigen Basen und zersetzt selbst die kohlensauren Alkalien. Diese letztere Eigenschaft liefert ein sehr einfaches Mittel, stöchiometrisch zusammengesetzte elaïdinsaure Salze darzustellen, wogegen das von *Chevreul* zur Sättigung der fetten Säuren angegebene Verfahren, bestehend in Behandlung derselben mit kaustischen Alkalien, viele Schwierigkeiten einschliesst und langwierig ist.

Von den elaïdinsauren Salzen.

Um neutrales elaïdinsaures Natron zu bereiten, erwärmt man Elaïdinsäure mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron im Ueberschusse, dampft die Lösung zur Trockne ab, und behandelt den Rückstand mit Alkohol von 40° (0,827), welcher das elaïdinsaure Salz auflöst, das kohlensaure aber zurück lässt. Beim Erkalten krystallisirt das Elaïdat in silberähnlichen Blättchen, welche noch leichter und glänzender sind, als die Elaïdinsäure selbst.

Bei Befolgung dieses Verfahrens hat man nicht zu befürchten, dass das Salz überschüssiges Alkali zurückhalte, und man erspart die, bei Anwendung kaustischer Alkalien unvermeidlichen, zahlreichen und ermüdenden Manipulationen.

Das elaïdinsaure Natron wird vom warmen Wasser leicht gelöst, und krystallisirt bei langsamem Erkalten in glänzenden Nadeln.

Ist die Auflösung sehr verdünnt, enthält sie z. B. auf 1000 Theile Wasser nur einen Theil des Salzes, so wird sie bald trübe, während sie vorher vollkommen klar war, erlangt gleichzeitig eine alkalische Reaction, zeigt beim Umschütteln perlmutterartig glänzende Zonen, und setzt kleine krystallinische Blättchen von doppeltelaïdinsaurem Salz ab.

Elaïdat von Kali und Ammoniak werden auf dieselbe Weise wie das Natronsalz erhalten; ersteres krystallisirt

in leichten, glänzenden Nadeln; beide sind in Alkohol und Wasser löslich, besonders in der Wärme.

Die unlöslichen Elaïdate bereitet man leicht durch Doppelzersetzung von gelöstem elaïdinsaurem Natron und irgend einem andern löslichen Salze.

Elaïdinsaure Magnesia scheint in Wasser nicht merklich löslich zu seyn, wiewohl sie sich nur schwierig aus der Flüssigkeit absondert, worin sie gebildet worden; auch in Alkohol von 40° ist sie wenig löslich.

Etwas löslicher in Alkohol ist das elaïdinsaure Bleioxyd; im Wasser ist es aber vollkommen unlöslich.

Das Quecksilbersalz bietet nichts Interessantes dar, ausser dass es in Aether etwas löslich ist, wodurch die Gegenwart des Quecksilbers in der im Aether gelösten gelben Salbe erklärlich wird.

Ich habe nicht geglaubt, das Studium der elaïdinsauren Salze weiter verfolgen zu dürfen, da sie mir keine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit darzubieten schienen; ich habe aber die Sättigungscapacität der Elaïdinsäure, so wie auch ihren Wassergehalt im Hydratzustande zu bestimmen gesucht.

Ich glaubte diesen Zweck am besten dadurch zu erreichen, dass ich elaïdinsaures Natron in einem Platintiegel glühete, das gebildete kohlensaure Salz durch Schwefelsäure zersetzte, abermals glühete, um die überschüssige Säure zu verjagen, und das rückständige schwefelsaure Salz bestimmte. Wiewohl nun die Resultate, welche mehrere in dieser Weise angestellte Versuche lieferten, unter einander ziemlich übereinstimmten, so gaben sie doch immer die Base in etwas zu geringem Verhältniss an, wie ich später erkannte, ohne indess die Ursache davon entdecken zu können.

Die Analyse des elaïdinsauren Silberoxydes hat mir zahlreiche Data geliefert, deren Schärfe mir ausser Zweifel zu seyn scheint.

In der That, die Analyse eines metallischen Elaïdats, und besonders die des Silbersalzes, liess auch einen günstigern Erfolg erwarten, als die eines elaïdinsauren Al-

kalis, schon wegen des beträchtlichern Atomgewichtes seines Oxyds; auch erlaubte es ausserdem die Menge des Wassers zu bestimmen, womit sich die Säure verbindet, wenn sie aus einer wasserleeren Verbindung ausgeschieden wird.

0,800 Gr. trockenes elaïdinsaures Silber, durch Salpetersäure zersetzt, haben geliefert 0,582 gewässerte Elaïdinsäure und 0,295 Chlorsilber = 0,239 Silberoxyd.

Elaïdinsäurehydrat	0,582
Silberoxyd . .	0,239
	0,821

Wasserleere Elaïdinsäure	0,561	100	
Silberoxyd	0,239	42,60 = 2,935	Sauerstoff
	0,800		
Wasser	0,021	2,68 = 2,338	„ „

Es verhält sich also in den neutralen elaïdinsauren Salzen die Säuremenge zum Sauerstoffe der Basis wie 100: 3, und zum Sauerstoffe des Wassers wie 100: 2,5.

Destillation des Elaïdins.

Wird Elaïdin in einer Glasretorte schnell erhitzt, so kommt es bald zum Sieden; ein lebhafter und durchdringender Geruch giebt sich zu erkennen, es entweichen Gase und es sammelt sich in dem Recipienten ein flüssiges Product, dessen Menge dem halben Volum des angewandten Elaïdins beinahe gleich kommt; beim Erkalten gesteht es zu einer Masse von butterartiger Consistenz.

Dieses Product enthält Wasser, Essigsäure, ein riechendes flüchtiges Oel, eine empyreumatische ölige Flüssigkeit, und ist besonders durch seinen Gehalt an Elaïdinsäure charakterisirt.

Man trennt diese Säure von den sie begleitenden Substanzen durch Waschen mit warmem Wasser, Auspressen zwischen Fliesspapier, successive Auflösungen in Alkohol und Krystallisationen. Also gereinigt, bietet sie dieselben Eigenschaften wie die durch Einwirkung von Alkalien auf Elaïdin erzeugte Elaïdinsäure dar.

Die letzteren Producte der Destillation kommen nahe

mit den ersteren überein; indess unterscheiden sie sich wesentlich dadurch, dass sie eine dunkeler braune Farbe haben und nicht merklich Elaïdinsäure enthalten, wohl aber eine andere, in kleinen Nadeln krystallisirende, im Wasser lösliche Säure, deren wässrige Lösung durch essigsaures Blei weiss gefällt wird, und welche alle Merkmale der Talgsäure besitzt.

Am Boden der Retorte befindet sich ein leichter kohliger Rückstand.

Elaïdin aus Hasselnussöl bot bei der Destillation dieselben Producte dar, wie das vorhergehende. Ich habe Ursache zu glauben, dass der Erfolg derselbe gewesen seyn würde, wenn ich Elaïdin aus Süssmandelöl und Anacardienöl derselben Prüfung unterworfen hätte, und dass die eben beschriebenen Beobachtungen, welche an Elaïdin aus Olivenöl angestellt wurden, ebenfalls von den drei übrigen gelten.

Man ersieht übrigens aus dieser Darstellung der Haupteigenschaften des Elaïdins, dass diese neue fette Substanz zwar viel Aehnlichkeit mit dem Stearin darbietet, sich aber doch auch davon durch wesentliche Merkmale unterscheidet, welche keine Verwechselung zulassen.

Stearin aus Olivenöl, das unter den vegetabilischen Stearinarten am wenigsten schmelzbare, schmilzt bei 20°C.; dagegen kommt das Elaïdin erst bei 36° in Fluss. Beide sind in Aether und sehr wenig in Alkohol löslich; während man aber aus ersterem durch Einwirkung von Alkalien in der Wärme Margarinsäure erhält, welche zwischen 56 bis 60° schmilzt und kaum in 60 Theilen Alkohol von 22° löslich ist, liefert letzteres eine in $\frac{1}{5}$ seines Gewichtes desselben Alkohols lösliche und bei 44° schmelzbare Säure, welche, sowohl frei, als auch mit Soda verbunden, sich durch den Glanz ihrer Krystallisationen auszeichnet.

Wirkung der Untersalpetersäure auf Ricinusöl.

Lässt man salpetersaures Quecksilber*) oder Untersalpetersäure in denselben Verhältnissen, welche ich beim

*) Das salpetersaure Quecksilber übt auch, ebenso wie auf das

Olivenöl angegeben habe, auf Ricinusöl einwirken, so wird letzteres in eine feste, wachsähnliche Masse (*Palmin*) verwandelt. Welches Reagens man auch anwende, das Erstarren des Ricinusöles geht immer fast acht Mal langsamer vor sich, als das des Olivenöls unter denselben Umständen.

Nach dem Zusatze des Reagens färbt sich das Ricinusöl goldgelb und bleibt mehrere Stunden flüssig, sogar mehrere Tage hindurch, je nach dem Verhältnisse von Salpetersäure, womit es gemischt worden ist; endlich verliert es nach und nach seine Durchsichtigkeit, bleibt dabei aber immer homogen und verdickt sich stufenweise, bis es vollständig in eine gelbe Masse von wachsartigem Ansehen verwandelt ist, welche im Innern, in Folge einer regellosen und verworrenen Krystallisation, gestreift ist. Dieses Erstarren findet innerhalb sieben, zwanzig oder sechzig und noch mehr Stunden Statt, je nachdem man $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$ und wohl auch noch weniger Untersalpetersäure angewandt hat.

Wendet man ein grösseres Verhältniss Säure an, und beträgt dieses vielleicht $\frac{1}{3}$ oder die Hälfte vom Gewichte des Oeles, so ist die Mischung von einer grossen Wärmeentwickelung begleitet, die Temperatur steigt bis 50 oder 60°, es findet lebhaftes Aufbrausen Statt, das Oel verliert seine Durchsichtigkeit, wird und bleibt klebrig.

Vom Palmin.

Die Bildung des Palmins geht, wie eben bemerkt, sehr langsam vor sich. Es ist gelb, wenn zu dessen Darstellung Untersalpetersäure angewandt wurde, diese Farbe ist aber zufällig; im reinen Zustand ist es vollkommen weiss. Es zeigt dann einen wachsartigen Bruch, und schmilzt zwischen 62 und 66°. Nach Verlauf von einigen Monaten wird es zuweilen so hart und brüchig, dass es zwischen den Fingern wie Glas zerbricht; es besitzt dann

Olivenöl, eine secundäre Wirkung auf Ricinusöl aus. Quecksilber wird reducirt, und eine kleine Menge des fetten Körpers gesäuert.

ein vollkommen harziges Ansehen. Es verbreitet einen Geruch, der an jenes Oel erinnert, welches die Herrn *Bussy* und *Le Canu* unter den Producten der Destillation des Ricinusöls entdeckt haben. Dieser Geruch wird noch merklicher, wenn man das Palmin mit Wasser kochen lässt, und man erhält sogar ein aromatisches Wasser, wenn man diese letztere Operation in einer Retorte vornimmt; niemals ist es mir aber gelungen, irgend eine Spur eines ätherischen Oels abzuscheiden. Es ist in Alkohol und Aether sehr löslich. 100 Theile Alkohol von 36° lösten bei 30° Temperatur 50 Theile bei 62° schmelzbareu Palmins auf; siedender Alkohol löst noch viel mehr auf, beim Erkalten scheidet es sich in Gestalt kleiner opalisirender Körner ab, welche nicht das geringste krystallinische Ansehen darbieten. Geschmolzen wird es vom Aether in jedem Verhältniss aufgenommen.

Verseifung des Palmins.

Wird Palmin in der Siedehitze mit concentrirter Kalilösung behandelt, so verbreitet es einen starken Geruch nach jenem charakteristischen Oel und wird leicht verseift, wiewohl viel langsamer, als das Ricinusöl selbst; es entsteht Glycerin und eine eigenthümliche, den gewöhnlichen Seifen ähnliche, in Wasser und Weingeist lösliche Zusammensetzung. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln; durch einen hinlänglichen Zusatz von Kochsalz wird sie so vollsändig zersetzt, dass die von der aufschwimmenden Seife getrennte Flüssigkeit sogar durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird.

Löst man diese Seife in der Wärme in einer grossen Menge Wassers auf und giesst Salzsäure in Ueberschusse hinzu, so wird sie zersetzt und liefert eine saure, fette Substanz, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die ich von jetzt an mit dem Namen *Palminsäure* bezeichnen werde.

Palminsäure.

Im reinen Zustande schmilzt diese Säure bei 50° C.; man erhält sie aber selten unmittelbar von solcher Beschaf-

fenheit, oft ist der Siedpunct niedriger. Man reinigt sie durch Auspressen zwischen Josephpapier und Krystallisiren aus der geistigen Lösung.

Diese letztere Operation bietet einige Schwierigkeiten dar und gelingt nur gut bei Anwendung gewisser Verhältnisse von Alkohol und durch freiwilliges Verdampfen der Lösung; befindet sich aber diese letztere nur einigermassen ausserhalb gewisser Bedingungen, welche sich nur schwer bezeichnen lassen, so verbindet sich der grössere Theil der Säure mit einer kleinen Menge des Alkohols und schwimmt auf der Oberfläche der Lösung in Form eines öligen Fluidums, welches nach kürzerer oder längerer Zeit zu einer verworrenen krystallisirten Masse gegesteht, während die untere Lösung, welche weit weniger Säure enthält, unterhalb regelmässiger krystallisirt; diess findet Statt bei jeder Stärke des angewandten Alkohols.

Uebrigens krystallisirt die Palminsäure in weissen, seideartigen, um ein gemeinschaftliches Centrum strahlenförmig vereinigter Nadeln, welche wohl zuweilen, Palmen ähnlich, gleichmässig angeordnet sind, und in der Wärme eine bemerkenswerthe Krystallisation darbieten. Diese Säure ist in jedem Verhältniss in Aether und starkem Alkohol löslich; die Löslichkeit im letztern nimmt aber mit dessen Stärke in dem Masse ab, dass bei einer Temperatur von 50° nicht weniger als fünf Theile Alkohol von 22° zur Auflösung eines Theiles der Säure erforderlich sind.

Sie röhet Lackmuspapier stark, sättigt die salzfähigen Basen und zersetzt die kohlensauren alkalischen Salze.

Palminsaures Natron erhält man leicht in derselben Weise, wie elaïdinsaures, durch Sättigung von Palminsäure mit kohlensaurem Natron; die geistige Lösung desselben gesteht aber beim Erkalten zu einer Gallerte, anstatt zu krystallisiren. Die wässerige Lösung krystallisirt ebenfalls nicht, verdünnt man sie aber mit einer grossen Menge destillirten Wassers: so wird das Salz zersetzt und unter Ausscheidung eines Theiles der Base in ein zweifachpalmin-

saures Salz verwandelt, welches in Alkohol löslich ist und, wie die Palminsäure selbst, in seideartig glänzenden Nadeln krystallisirt.

Das zweifach palminsaure Salz reagirt sauer auf Lackmuspapier, während neutrales die Farbe des gerötheten wieder herstellt.

Erwärmt man Palminsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man, unter lebhaftem Aufbrausen, palminsaures Ammoniak. Dieses Salz bietet indess nichts Merkwürdiges dar; ich habe es nicht einmal krystallisirt erhalten können.

Mit der Talkerde verbindet sich die Palminsäure leicht und erzeugt ein alkalisch reagirendes Salz, welches sich in Alkohol löst, besonders in warmem, woraus es beim Erkalten in kleinen, bei einer Temperatur unter 100° schmelzbaren Tafeln anschiesst.

Mit Bleioxyd ist diese Säure ebenfalls fähig, sich unmittelbar zu einer, in siedendem Alkohol löslichen, Verbindung zu vereinigen; die Lösung erstarrt zu einer durchsichtigen Gallerte. Ueberlässt man aber eine verdünnte Lösung desselben Salzes der freiwilligen Verdunstung, so liefert sie seideartig glänzende Nadeln, welche an die Krystallisation der Palminsäure erinnern.

Palminsaurer Kalk ist in siedendem Alkohol merklich löslich.

Palminsaures Kupferoxyd entsteht durch Doppelzersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem auflöslichen palminsauren Salz. Es liefert eine schöne grüne Lösung; durch Alkohol von 40° wird es merklich gelöst, aber in geringerer Menge als palminsaurer Kalk. Es scheidet sich beim Erkalten in leichten Flocken ab. Lässt man den siedenden Alkohol längere Zeit einwirken, so wird das Salz in sich auflösende Palminsäure und niederfallendes braunes Kupferoxyd zerlegt.

Palminsaures Silberoxyd ist in Wasser und Weingeist unlöslich, aber löslich in Ammoniak, besonders als Hyd-

rat. Durch Zerlegung dieses letztern Salzes habe ich die Sättigungscapacität der Palminsäure bestimmt.

0,800 palminsaures Silberoxyd lieferten bei der Zersetzung durch Salpetersäure 0,565 gewässerte Palminsäure und 0,330 Chlorsilber = 0,266 Oyyd.

		Gewässerte Säure	0,565
		Silberoxyd	0,266
			0,831
Wasserleere Säure	0,534	100	
Silberoxyd	0,266	49,81 = 3,432 Sauerstoff.	
	0,800		
Wasser	0,031	3,875 = 3,445 „ „	

Aus den Resultaten dieser Analyse ersieht man, dass sich in den neutralen palminsauren Salzen die Menge der wasserleeren Säure zu dem Sauerstoffe der Base wie 100 : 3,5 verhält. Dasselbe Verhältniss findet man in dem Palminsäurehydrate, zwischen der Menge wasserleerer Säure und dem Sauerstoffgehalte des damit verbundenen Wassers, wieder.

Destillation der Palminsäure.

Palminsäure, in einer Retorte schnell erhitzt, kommt bald zum Sieden und verbreitet jenen so merkwürdigen Geruch, welcher die Destillation des Ricinusöles begleitet. Zu gleicher Zeit entwickeln sich weisse Dämpfe in reichlicher Menge, welche sich in der Vorlage zu einem Producte von butterartiger Consistenz condensiren. Gegen das Ende der Operation geht etwas gefärbtes empyreumatisches Oel über; man sieht dicke gelbe Dämpfe erscheinen, und in der Retorte bleibt nur etwas lockere Kohle zurück.

Das erste Product dieser Destillation ist also fest und beträgt ungefähr $\frac{9}{10}$ von der ganzen, der Destillation unterworfenen, Säuremenge. Mit Wasser in einer Retorte bis zum Kochen erhitzt, liefert es, was merkwürdig ist, eine gewisse Menge jenes flüchtigen Oeles, dessen Geruch sich bei der Destillation der Palminsäure offenbart, und den ich zu erwähnen bereits Gelegenheit gehabt habe.

Die vom flüchtigen Oele befreiete fette Substanz löst sich vollkommen in schwacher Kalilauge und in Alkohol auf; sie ist aber noch mit etwas öliger Materie verunreinigt. Um diese zu entfernen, presst man sie stufenweise zwischen Fliesspapier und vollendet dann die Reinigung durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren. Sie bietet dann alle Charaktere, sowie auch die Form der reinen Palminsäure dar.

Wie alle bis jetzt bekannte fette Säuren, destillirt auch die Palminsäure zum grossen Theil ohne Veränderung über. Man sollte daher glauben, dass sie ebenso bei der Destillation des Palmins entstehen müsse, wie die Margarin-, Olein- und Elaïdinsäure bei der Destillation der ihnen entsprechenden neutralen Substanzen; indess trügt hier die Analogie, denn das Palmin bietet, der Einwirkung der Wärme unterworfen, unerwartete Erscheinungen dar, wodurch es sich wesentlich vom Olein, Stearin und Elaïdin unterscheidet.

Destillation des Palmins.

In einer Glasretorte erhitzt, schmilzt das Palmin bald, nimmt an Volum zu und kommt zum Sieden; es entweichen Gase, Wasserdampf und ein braunes Oel, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, einen starken Geruch nach flüchtigem Oel aushaucht und ungefähr der Hälfte des verwandten Oels entspricht. Hat die Destillation diesen Punct erreicht, so hört sie auf; der Rückstand in der Retorte schäumt dann plötzlich auf, ohne dass man es hindern kann, und erfüllt den ganzen Raum der Retorte und des Halses. Diese harzähnliche Substanz zeigt die grösste Analogie mit jener, welche sich zu demselben Zeitpunct und in gleicher Weise bei der Destillation des Ricinusöls erzeugt und von den Herrn *Bussy* und *Le Canu* beschrieben worden ist, nur dass sie, anstatt der schönen goldgelben Farbe der letztern, eine dunklere, röthlich braune darbietet.

Das Destillat ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig

und beträgt an Gewicht ungefähr die Hälfte des verwandten Palmins. Mit Wasser von Neuem der Destillation unterworfen, liefert es noch $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes von jenem riechenden flüchtigen Oele, welches von den Herrn *Bussy* und *Le Canu* entdeckt worden ist, und hinterlässt als Rückstand ein sehr saures fixes Oel. Dieses letztere löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol auf, ist löslich in schwacher Kalilauge und, was besonders bemerkenswerth erscheint, flüssig bei einer Temperatur von 0°.

Zerreibt man es mit $\frac{1}{16}$ gebrannter Magnesia, so geht die Verbindung schnell vor sich; es wird viel Wärme entwickelt, die Masse verdickt sich, wird hart, zerbrechlich und durchsichtig. Diese Talkerde-Verbindung ist im Alkohol leicht löslich, kann aber gleichwohl mittelst des Alkohols in zwei Theile geschieden werden, wovon der eine löslicher ist, als der andere.

Der minder lösliche Theil liefert, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, eine ölige Substanz, welche bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig ist, bei 0° aber leicht zu einer starren Masse gefriert, deren Menge so gering ist, dass sie kaum einen bestimmbaren Theil vom Gewichte des Palmins ausmacht.

Wiewohl nun das Palmin sich unter dem Einflusse der Alkalien in Palminsäure verwandelt, welche bei 50° schmilzt und sich zum grossen Theil ohne Zersetzung destilliren lässt: so findet sich doch keine Spur von dieser Säure unter den Producten der Destillation des Palmins; denn auf keinen Fall konnte die geringe Menge fester Substanz, deren Gegenwart ich darin wahrnehmen konnte, solche seyn.

Was jenes flüssige Product von der Destillation des Palmins anlangt, so war ich nicht im Stande dessen Beschaffenheit genau zu bestimmen; doch scheint es mir eine grosse Aehnlichkeit mit demjenigen darzubieten, welches man bei der Destillation des gewöhnlichen Ricinusöls erhält.

Während also das Palmin in Berührung mit den Alkalien besondere Eigenschaften offenbart, welche dasselbe wesentlich vom Ricinusöl unterscheiden, nähert es sich

doch demselben wiederum in allen Puncten durch die Modificationen, welche es durch die Wärme erleidet. Denn welche Verschiedenheit auch zwischen diesen beiden der Destillation unterworfenen Körpern obwalten möge, die Operation ist von denselben Erscheinungen und von denselben Resultaten begleitet. In beiden Fällen erhält man dieselbe harzige Substanz, dasselbe flüchtige und dasselbe fixe, in Alkohol und Kalilauge lösliche Oel, woraus man nur mit Mühe eine geringe Menge fester Substanz ausziehen kann.

Es scheint in der That, als ob die Wärme die Modification wieder zerstöre, welche das Ricinusöl unter dem Einflusse der Untersalpetersäure erlitten hat, und dass sie die frühere Ordnung der Elemente wiederherstelle und das Oel auf seinen ursprünglichen Zustand zurück führe. Uebrigens scheint auch diese letztere Umwandelung eine leichtere Erklärung zuzulassen, wenn man die Einfachheit des Mittels bedenkt, welches die erstere bewirkte, und die Leichtigkeit, womit sie stattgefunden.

Wie dem auch sey, das Palmin, welches, von einem allgemeinen Gesichtspunct aus betrachtet, die vollständigste Aehnlichkeit mit den bereits bekannten fetten Körpern darbietet, unterscheidet sich dennoch davon durch zwei bemerkenswerthe Kennzeichen. Erstens ist es minder schmelzbar, als die aus ihr entstehende Palminsäure, während die verschiedenen bis dahin beobachteten Stearine, und selbst das Elaïdin, sämmtlich schmelzbarer sind, als ihre Säuren. Zweitens liefert das Palmin keine Palminsäure bei der Destillation.

Diese letztere Thatsache muss von hoher Wichtigkeit erscheinen, wenn man bedenkt, dass sie eine Ausnahme von den allgemeinen Eigenschaften der bis dahin erforschten fetten Körpern bildet, und in keiner Uebereinstimmung steht mit der Verwandtschaft, welche die Herrn *Bussy* und *Le Canu* zwischen den aus der Gegenwirkung der Alkalien und der Wärme auf diese Körper entstehenden Producten beobachtet haben.

Diess sind indess nicht die einzigen Unterschiede,

welche eine Scheidungslinie zwischen dem Palmin und den anderen fetten Substanzen begründen. Stellt man eine genaue Vergleichung an, so erkennt man bald, dass diese Scheidungslinie eben so ausgezeichnet ist, als die, welche das Ricinusöl von den übrigen vegetabilischen Oelen trennt.

In der That, unabhängig von der Temperatur seines Schmelzpunctes, welcher höher ist, als der des Wachses, und seiner sehr grossen Löslichkeit in Alkohol, in welcher Beziehung es einen Familiencharakter mit dem Ricinusöle bewahrt, bietet das Palmin auch noch in den Producten seiner Verseifung besondere Eigenschaften dar, welche keine Verwechselung mit den ihm analogen Substanzen zulassen.

Vergleicht man die Palminsäure mit der Margarin- und Stearinsäure, oder auch mit den, aus dem Ricinusöl entstehenden, Säuren, so erkennt man, dass wenn sie den ersteren in Betreff ihres Schmelzpunctes nahe steht, sie sich doch durch die Krystallform, durch die Löslichkeit ihrer Verbindungen mit dem Bleioxyd und der Magnesia in Alkohol und endlich durch ihre Sättigungscapacität wesentlich davon entfernt; und dass, wenn sie im Gegentheile mit den letzteren die Eigenschaft, mit dem Bleioxyd und der Magnesia in Alkohol lösliche Salze zu bilden, theilt, sie sich doch von ihnen durch ihre physikalischen Merkmale und ihren Schmelzpunct vollkommen unterscheidet.

Endlich erkennt man noch, dass die Palminsäure von beiden Arten von Körpern dadurch abweicht, dass sie bei der Destillation jenes flüchtige Oel liefert, welches man bis dahin nur unter den Producten des dem Einflusse der Wärme unterworfenen Ricinusöls entdeckt hat *).

Nachdem nun der Verfasser in vorstehender Weise die Erscheinungen und Producte abgehandelt hat, welche aus der Einwirkung der Untersalpetersäure auf die genann-

*) Um diese Arbeit zu vervollständigen, bedarf es noch einer Elementaranalyse der neuen Producte; ich beschäftige mich gegenwärtig mit dieser Analyse, und hoffe die Resultate bald bekannt machen zu können.

ten fetten Oele hervorgehen, schreitet er zur Discussion der Frage: wie die Untersalpetersäure hierbei wirke? und äussert sich in dieser Beziehung folgendermassen.

Behandelt man Ricinusöl, oder ein anderes nicht trocknendes Oel, mit einer Menge von Untersalpetersäure, welche hinreicht um dessen Erstarren zu bewirken; so findet man, dass diese Säure schnell und unter Wärmeentwickelung absorbirt wird, und dass im ersten Augenblicke nur die Farbe des Oels, oder vielmehr der dasselbe begleitenden färbenden Substanz eine geringe Veränderung darbietet; späterhin erstarrt das Oel, ohne dass sich irgend eine andere bemerkenswerthe Erscheinung offenbart.

Bringt man aber, bei gewöhnlicher Temperatur, das Gemenge von Ricinusöl und $\frac{1}{30}$ Untersalpetersäure in einen zum Auffangen der Gase geeigneten Apparat und überlässt es sich selbst: so tritt, *aber erst nachdem das Oel erstarrt ist*, eine äusserst langsame und ziemlich gleichförmige Gasentwickelung ein, welche nach Verlauf eines Monats aufhört, nachdem sie ein, dem des fetten Körpers fast gleiches, Volum Stickstoff geliefert hat. Olivenöl hat unter denselben Umständen diese Erscheinung nicht dargeboten*). Eine Erhitzung bis zu 100° reichte aber hin, um auch aus diesem Oele, wie aus dem Ricinusöle, beinah ein gleiches Volum Stickgas zu entwickeln**). Der Erfolg war derselbe, wenn das Oel eine Stunde nach dem Zusatze der Untersalpetersäure und vor dessen Erstarren, oder nachdem letzteres stattgefunden hatte, erhitzt wurde***).

*) Fand indess das Erstarren des Oels in einer Proberöhre über Quecksilber Statt, so bemerkt man nach einigen Tagen zwischen den sich berührenden Flächen des Oels und des Metalls eine gewisse Menge Gas, dessen Entwickelung durch die Gegenwart des Quecksilbers bedingt worden zu seyn scheint.

**) Es ist bemerkenswerth, dass diese Entwickelung immer äusserst langsam vor sich geht.

***) Die Stickgasentwickelung findet auch dann Statt, wenn man durch salpetersaures Quecksilber erstarrtes Baumöl in gleicher Weise behandelt.

Unterhält man die bemerkte Temperatur mehrere Stunden hindurch, so wird Kohlensäure erzeugt, wie ich beim Baumöle beobachtet habe. Elaïdin in einer Proberöhre über Quecksilber mit Kali erhitzt, entwickelt kein Ammoniak; lässt man aber diese Seife in der Proberöhre mit dem Metall in Berührung, so findet man nach Verlauf einiger Tage Stickstoff darin.

Alle diese Erscheinungen finden, wie man sieht, später Statt, als das Erstarren der Oele; sie sind ohne Zweifel demselben auch fremd und wenig geeignet, die Gegenwirkung aufzuklären, welche dieses Erstarren hervorbringt. In Ermangelung eines bessern Erfolges versuchte ich wenigstens einige Nachweisungen in Betreff des Zeitpunctes, in welchem der Process vor sich geht, zu erhalten, und zu erfahren, ob z. B. bei dem Ricinusöle, welches nach dem Zusatze des Reagens noch so lange flüssig bleibt, die Veränderung unmittelbar beginnt und einen gleichmässig fortschreitenden Gang befolgt, von dem Augenblicke der Mischung an bis zur vollendeten Reaction, oder ob diese letztere erst nach Verlauf einer gewissen Zeit eintritt.

Ich behandelte also Ricinusöl, eine Stunde nach geschehener Mischung mit $\frac{1}{50}$ seines Gewichts Untersalpetersäure, d. h. 30 Stunden vor dem Zeitpuncte, wo es, sich selbst überlassen, fest geworden wäre, mit Kali; die mittelst Salzsäure zersetzte Seife lieferte mir eine halbflüssige fette Substanz, welche eine bemerkliche Menge *Palminsäure* enthielt, und bewiess also, dass die Verwandlung des Ricinusöls in Palmin durch eine *langsame*, aber *successive* und *fortdauernde* Einwirkung bedingt werde.

Von dieser Art nun waren die Beobachtungen, welche ich zur Aufklärung der Frage habe sammeln können, und ich würde genöthigt gewesen seyn, es lediglich dabei bewenden zu lassen, wenn die Untersalpetersäure das einzige Mittel gewesen wäre, die Oele zum Errstarren zu bringen. Wiewohl diese Eigenschaft in der That jenem *Agens* im höchsten Grade zukommt, so besitzt es doch

dieselbe nicht ausschliesslich. Die Salpetersäure selbst und, was noch merkwürdiger ist, das schwefeligsaure Gas theilen sie mit ihm. Die Wirkung geht allerdings viel langsamer vor sich; nichts desto weniger aber bringt die Salpetersäure nach kürzerer oder längerer Zeit das Baumöl zum Erstarren, und das Ricinusöl wird durch dasselbe Reagens oder durch schwefelige Säure ebenfalls in Palmin umgewandelt.

Ich habe die Wirkung der schwefeligen Säure auf Baumöl noch nicht erforscht, habe aber Palmin erhalten, indem ich Ricinusöl der Einwirkung dieses Gases unterwarf. In der That, wenn man längere Zeit hindurch einen Strom schwefeliger Säure in Ricinusöl leitet, so wird die Säure nach und nach absorbirt, das Oel wird flüssiger und gesteht endlich nach Verlauf einer gewissen Zeit wie Baumöl.

Die gebildete feste Substanz ist vollkommen weiss, bei 66° schmelzbar, in jedem Verhältniss in Alkohol von 36° löslich und liefert durch Verseifung Palminsäure, welche bei 50° schmilzt und alle übrigen, diesem neuen Producte zugeschriebenen, Eigenschaften besitzt.

Versucht man nun diese letzteren Beobachtungen, so wie alle übrigen in dieser Abhandlung enthaltenen, welche auf das Festwerden der Oele unter dem Einflusse der benannten Agentien, und besonders der Untersalpetersäure, Bezug haben, in Erwägung zu ziehen: so wird man sogleich durch die geringe Menge des Reagens, welche erforderlich ist, um eine so ausgezeichnete Modification in der Constitution gewisser Oele hervorzubringen, in Erstaunen gesetzt.

Wirklich habe ich bewiesen, dass $\frac{1}{200}$ Untersalpetersäure hinreichend sey, um das Erstarren des Olivenöles herbei zu führen. Fügt man zu dieser Bemerkung noch hinzu, dass der Stickstoff dieser Reaction fremd ist, wie man, meines Erachtens, daraus ersehen kann, dass die schwefelige Säure dieselben Erscheinungen wie die Untersalpetersäure hervorbringt, so findet man, dass, bei Annahme einer Oxydation der Oele, die Bildung des Elaïdins

einer Menge von höchstens $\frac{1}{100}$ dieses Gases zugeschrieben werden müsste.

Erinnert man sich anderseits, dass die spontane Gasentwickelung beim Ricinusöl erst nach dessen Erstarren eintritt, beim Olivenöle aber freiwillig gar nicht stattfindet: so scheint wohl hieraus hervorzugehen, dass die dadurch angedeutete Zersetzung der Untersalpetersäure in keinem Zusammenhange mit dem Erstarren des Oeles steht, sondern das Resultat einer secundären Gegenwirkung ist.

Wie dem auch sey, die Menge Sauerstoff, welche hierbei thätig seyn könnte, ist so geringe, dass unsere Zerlegungsmittel viel zu unwirksam seyn würden, um sie in den Körpern, in welchen sie sich fixirt haben könnte, wieder aufzufinden; auch steht sie überdiess durchaus in keiner Beziehung zu den gewöhnlichen Proportionen chemischer Verbindungen.

Uebrigens wäre auch die schwefelige Säure, welche, eben so wie die Untersalpetersäure, die Erzeugung des Palmins bestimmen kann, geeigneter der fetten Substanz Sauerstoff zu entziehen, als solchen ihr abzutreten; auch müsste, wenn eine Zersetzung dieser Säure stattfände, Schwefel abgeschieden, oder, wenn Sauerstoff absorbirt würde, Schwefelsäure gebildet werden; ich habe aber beide Körper vergebens aufgesucht.

Aus diesen ersteren Betrachtungen scheint also hervorzugehen, dass keines der Elemente der Untersalpetersäure in die Zusammensetzung des Elaïdins und des Palmins eingehe, und dass dieses Reagens die Bildung letzterer Körper gewissermassen durch einen *physischen Einfluss* bedinge.

Eine andere Thatsache, wodurch ich noch in dieser Meinung bestärkt werde, ist der auffallende Unterschied in den zum Erstarren der Oele erforderlichen Zeiten, je nachdem man eine grössere oder geringere Menge Untersalpetersäure angewandt hat. Geschähe nämlich die gedachte Umwandelung auf Kosten irgend eines Bestandtheiles des Reagens, so würde wahrscheinlich, wenn dem Oel einmal die nöthige Menge desselben beigemischt

worden, jeder neuer Zusatz überflüssig und wirkungslos seyn; da wir aber im Gegentheile sehen, dass die Schnelligkeit der Umwandlung bis zu einer gewissen Grenze in directem Verhältnisse zu der Menge des Reagens steht, ohne dass das Product dabei verschieden ausfällt: so scheint es mir schwer, diesen Einfluss der Masse mit einer chemischen Wirkung in Uebereinstimmung zu bringen.

Diese Folgerung ist ohne Zweifel stark, auch stelle ich sie nur mit Zurückhaltung auf; dennoch glaube ich aus den beobachteten Thatsachen keine andere ziehen zu können.

Uebrigens ist auch diese merkwürdige Modification, welche die nicht trocknenden Oele unter dem Einflusse der Untersalpetersäure erleiden, nicht die erste Erscheinung dieser Art in der organischen Chemie. In der That, welcher andern Ursache soll man die geistige Gährung zuschreiben, welche durch eine einzige Blase Sauerstoffgases hervorgerufen werden kann; welchem andern Umstande die Verwandlung der Stärke in Zucker, durch Vermittelung von Schwefelsäure und vieler andern Agentien: als der Wirkung eines, dem eben bezeichneten ähnlichen, Einflusses. Wie soll man besonders die Zersetzung des oxydirten Wassers durch den Contact mit Muskelfleisch anders erklären, als durch Annahme einer ähnlichen physischen Ursache. Man würde sagen, dass bei allen diesen Erscheinungen die Vermittelung des disponirenden Reagens lediglich darin bestehe, den Molecülen besondere Bewegungen oder neue Verwandtschaften aufzudrücken.

Zwischen der Bildung des Palmins und des Elaïdins einerseits, der wenigen Gährung und der Zuckerbildung aus Stärke anderseits, ist auch noch die besondere Analogie vorhanden, dass keine dieser Reactionen augenblicklich, sondern im Gegentheile langsam und fortschreitend vor sich geht, wodurch sie sich denen, welche im Schosse der Organisation stattfinden, anschliessen.

Uebrigens weiss ich wohl, dass, indem ich den Beweis führte, dass die Umwandelung der Oele das Resultat eines einfachen physischen Einflusses sey und durch keine Au-

eignung eines neuen Elementes bedingt werde, die Erscheinung keineswegs von allen Seiten in Betrachtung gezogen worden ist.

Die Oele sind in That keine unmittelbaren Producte, wenigstens sind sie zum grössten Theil aus zwei wohl charakterisirten Grudstoffen zusammengesetzt. So sind z. B. Mandelöl und Baumöl aus Stearin und Olein gebildet, und was das Ricinusöl anlangt, so hat zwar dasselbe allen bis dahin damit unternommenen Zerlegungs-Versuchen widerstanden, indess erlaubt doch die Anzahl von Producten, welche es unter dem Einflusse der Wärme und der Alkalien liefert, kaum, dass man es als ein einfaches unmittelbares Princip betrachte.

Es würde also gegenwärtig noch zu erklären seyn, warum diese Oele von Seiten der Untersalpetersäure keine ihrer Eigenthümlichkeit entsprechende Modification erleiden, und woher es kommt, dass Olein und Stearin unter dem Einflusse dieses Reagens ihre Individualität einzubüssen und sich in ein einziges Product zu verwandeln scheinen*); sey es nun, dass man diese beiden Körper als einfache unmittelbare Grundstoffe betrachte, oder dass man, der sinnreichen und verführerischen Ansicht huldigend, welche die Erscheinungen der organischen Chemie nach denselben Gesetzen, denen die mineralischen Substanzen unterworfen sind, zu erklären strebt, Olein und Stearin als wirkliche Aetherarten betrachte, gebildet durch Verbindung der Margarin- und Oleinsäure mit Kohlenwasserstoff. Die-

*) Obgleich es mir nicht gelang, das Palmin und das Elaïdin unmittelbar in dem, diese Körper charakterisirenden, Zustande der Reinheit zu erhalten: so betrug doch die Menge fetter flüssiger Materie, welche sie noch zurückhalten, so wenig, dass sie unmöglich in irgend einer Beziehung zu den, in den Oelen erkannten, unmittelbaren Grundstoffen stehen kann. Uebrigens erleidet auch das Stearin des Baumöls unter dem Einflusse der Untersalpetersäure dieselbe Umwandlung, als Baumöl selbst, und Mandelöl, welches gewissermassen nur reines Olein ist, wird ebenfalls in Elaïdin verwandelt.

se Fragen sind aber zur Entscheidung noch nicht reif; wir müssen warten, bis die Wissenschaft noch tiefer in die Geheimnisse der Natur eingedrungen seyn wird.

---

2. *Chemische Untersuchung*
einer
an der Pars uterina placentae beobachteten Concretion,
von
H. A. L. Wiggers.

Diese, vorzüglich an der *Pars uterina placentae* gefundene, Concretion wurde mir von dem Herrn Dr. *Griese* zur Untersuchung gütigst mitgetheilt. Ich habe mich der chemischen Untersuchung derselben, so weit es der mir dazu zu Gebote stehende Vorrath zuliess, und meine Kräfte es vermochten, um so bereitwilliger unterzogen, da Concretionen dieser Art, ausser vielleicht von *Ficinus* *), noch von Niemandem untersucht sind, und da sie durch die genaue pathologische Beschreibung ihrer Entstehung und Abbildung derselben vom Herrn Dr. *Griese* **) ein um so grösseres Interesse haben wird.

A. *Aeussere Beschaffenheit.*

Die Concretion stellt eine leichte, schwammige, faserig-körnige, etwas zähe, jedoch ziemlich leicht zerbrechliche, schmutzig weisse, stellenweise rothbräunliche — vielleicht durch etwas Bluthroth gefärbte — Masse, von übrigens ziemlich gleichförmiger Mengung, dar, welche beim Zerschneiden unter dem Messer knirscht. Dieselbe besitzt übrigens weder einen entscheidenden Geruch, noch

---

*) *Gemeinsame Zeitschrift für Geburtskunde* von *Busch, Mende* und *Ritgen*. Bd. I. 1827. S. 617. (M. s. u. Schlussbemerkungen zu meiner Untersuchung).

**) *Dissertatio inaugural. de quibusdam structura vitiis in placenta.* Gottingae 1832. S. 26. (in welche auch meine Untersuchung aufgenommen worden ist).

auffallenden Geschmack. Sie schwimmt, selbst eingetaucht, auf dem Wasser; bis sie durch eingesogenes Wasser erschwert, zu Boden fällt.

B. *Chemische Untersuchung.*

1. Vorläufige Versuche.

a) Im Feuer erhitzt, unter freiem Zutritte der atmosphärischen Luft sowohl, als auch in einer Glasröhre, bekam ich alle Erscheinungen, durch welche ein grosser Gehalt einer animalischen, Stickstoff haltigen Materie angezeigt zu werden pflegt, als Aufschwellung*), Schwärzung, Entzündung, Verkohlung, und zwar unter Entwickelung von Wasser, kohlensaurem Ammoniak, entzündlichen Gasarten, schwarzem empyreumatischen Oel und dem damit verbundenen stinkenden Geruche.

b) Die in (*a*) erhaltene Kohle liess sich bei fortgesetztem Glühen ziemlich leicht einäschern, wobei aber eine bedeutende Menge weisser Asche erhalten wurde. Das mit dieser Asche digerirte Wasser hatte, wie eine nähere Prüfung ergab, nur eine kleine Menge Kalk aufgelöst, und war dadurch in ein schwaches Kalkwasser verwandelt worden, was durch seine schwache alkalische Reaction und gelinde Trübung durch Kohlensäure und oxalsaures Kali erkannt wurde.

In Salpetersäure war die Asche, anfänglich unter gelindem, später aber ohne alles Aufbrausen, vollständig und leicht auflöslich. Diese mit möglichst weniger Salpetersäure bewirkte Auflösung zeigte mir folgendes Verhalten gegen Prüfungsmittel:

1) Aetzkali, Aetzammoniak, kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak bewirkten sämmtlich weisse permanente Niederschläge.

2) In der, durch Aetzammoniak vollständig gefällten, jetzt filtrirten und hierauf gehörig neutralisirten Auf-

*) Das Aufschwellen der Concretion war jedoch nicht so bedeutend, wie es wohl bei animalischen Materien zu geschehen pflegt, dieses erklärt sich aber aus dem grossen Gehalte von Kalksalzen.

lösung erzeugten kohlensaure Alkalien, so wie auch oxalsaures Kali, noch weisse Niederschläge.

3) Oxalsaures Kali gab, selbst aus der sehr diluirten Auflösung, einen weissen Niederschlag; derselbe löste sich nicht in Oxalsäure auf.

4) Schwefelsäure schied, nur aus einer concentrirten Auflösung, langsam Nadeln von Gyps aus.

5) Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz und Galläpfel-Infusion bewirkten keine Veränderung der Auflösung.

6) Salpetersaures Silber erzeugte, besonders auf Zusatz von etwas Ammoniak, einen eigelben Niederschlag, welcher vollständig in Salpetersäure, nicht aber in Wasser löslich war.

7) Essigsaures Blei, salzsaurer Baryt und salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkten weisse, in Salpetersäure völlig auflösliche, im Wasser dagegen unauflösliche Fällungen.

c) Vorstehende Versuche (*b*) zeigen offenbar die Gegenwart von *phosphorsaurem Kalk* und etwas *kohlensaurem Kalk* an. Es konnte aber noch Talkerde zugegen seyn. Um mich davon zu überzeugen, versetzte ich eine Auflösung der Asche in möglichst weniger Salpetersäure mit basisch essigsaurem Blei, schied das niedergefallene phosphorsaure Blei durch Filtration, rauchte die Flüssigkeit zur Trockne ab, löste im Wasser wieder auf, um das etwa in der Salpetersäure aufgelöst gebliebene phosphorsaure Blei völlig abzuscheiden *), und befreiete die Flüssigkeit durch einen Strom Schwefelwasserstoff vom überschüssigem Blei und durch Abrauchen zur Trockne und Wiederauflösen im Wasser von überschüssiger Säure. Die jetzt ganz neutrale Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem

*) Die abgerauchte Masse löste sich hierbei vollständig im Wasser wieder auf, und daher möchte das basisch essigsaure Blei bei solchen Gelegenheiten besonders zu empfehlen seyn, sofern nur möglichst wenig Salpetersäure zur Auflösung der phosphorsauren Salze angewandt worden ist; das Abrauchen wäre dann nicht einmal nöthig.

Kali reichlich versetzt und der gefällte oxalsaure Kalk geschieden. Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche durch oxalsaures Kali sich nicht mehr trübte, würde, schwach sauer gemacht, mit phosphorsaurem Natron und hierauf mit Aetzammoniak, bis zur schwach alkalischen Reaction, versetzt; es entstand jetzt unter fleissigem Umrühren nach einiger Zeit eine geringe Trübung, welche auf Zusatz von Schwefelsäure leicht wieder verschwand. Ich darf daher die Gegenwart von einer geringen Menge *Talkerde* als ausser Zweifel gesetzt ansehen. Diese Talkerde dürfte, gleichwie in den Knochen an Phosphorsäure gebunden seyn. Da diese Trübung auf Zusatz von Aetzkali weder verschwand, noch sich verminderte, so darf ich ferner die Abwesenheit von Alaunerde behaupten.

d) Die Concretion löste sich, zumal beim Erwärmen, mit Ausscheidung eines weissen Pulvers — phosphorsauren und kohlensauren Kalk — in Aetzkali auf, in welcher Auflösung alle Säuren einen weissen Niederschlag erzeugten.

e) Der mit der Concretion gekochte, scheinbar ohne Wirkung gebliebene, und noch siedend abfiltrirte Alkohol (90 p. C.) blieb beim Erkalten völlig klar, hinterliess aber beim Verdunsten eine geringe Menge einer weissen, wachsartig riechenden, *fettigen Materie* von Salbenconsistenz, welche in Aetzkali aufloslich war und durch Säuren daraus gefällt wurde, der geringen Menge wegen aber nicht weiter untersucht werden konnte.

f) Die Concretion wurde mit kaltem Wasser angerieben; das Wasser liess sich leicht wieder abfiltriren und schien auch nur unbedeutend aufgelöst zu haben; dasselbe reagirte weder sauer, noch alkalisch, und blieb auch beim Erhitzen bis zum Sieden völlig klar. Bis zur Trockne verraucht, hinterblieb ein geringer, bräunlicher Rückstand, welcher im Wasser leicht wieder auflöslich war; in dieser Auflösung bewirkten Galläpfel-Infusion, so wie Chlorine eine weissliche Trübung; durch Sublimat, salzsauren Baryt und salpetersaures Silber entstand aber keine Trübung.

Diese geringe Menge würde demnach als *Thierleim* zu bestimmen seyn.

g) Das mit der Concretion anhaltend gekochte Wasser gab dieselben Resultate, wie das in (*f*) mit derselben kalt behandelte Wasser.

h) Die Concretion wurde in der Kälte mit mässig starker Salpetersäure übergossen; es entstand anfänglich ein gelindes Aufbrausen; dieselbe löste sich auf mit Hinterlassung einer animalischen Materie, welche sich aber bald gelb färbte und beim Erwärmen, unter Entwickelung von Salpeterstoff, gänzlich aufgelöst wurde, eine gelbe Auflösung gebend, welche, zur Trockne verdunstet, einen gelben, im Wasser sich leicht wieder, bis auf phosphorsauren Kalk, auflösenden Rückstand hinterliess. Eine rothe Färbung konnte durchaus nicht bemerkt werden, wodurch sich also die Abwesenheit von Harnsäure ergiebt.

i) Mit concentrirter Salzsäure übergossen, entstand anfangs ebenfalls ein gelindes Aufbrausen und nachher beim Erwärmen eine vollständige Auflösung der Concretion; diese Auflösung färbte sich nach und nach violett, hierauf rothbraun und zuletzt schwarz, wie dieses beim Faserstoffe zu geschehen pflegt, worüber ich mir, durch einen gleichzeitig angestellten Versuch mit reinem aus Blute geschiedenen Faserstoff, genaue Kenntniss verschaffte.

k) Durch vorstehende Versuche, so wie durch die faserige Beschaffenheit der Concretion selbst, wurde ich auf die Meinung geführt, dass die, die Concretion begleitende, animalische Materie hauptsächlich *Faserstoff* seyn werde; welche Meinung dann auch durch den folgenden, für Faserstoff so charakteristischen als entscheidenden Versuch vollkommen bestätigt wurde, zumal bei der Unauflöslichkeit der, die Concretion begleitenden, animalischen Materie im kalten und siedenden Wasser. Die Concretion wurde nämlich mit kalter Essigsäure übergossen; es zeigte sich anfänglich ebenfalls ein gelindes Aufbrausen, der phosphorsaure und kohlensaure Kalk lösten sich auf, die animalische Materie aber wurde gallertartig durch-

sichtig, quoll etwas auf und löste sich beim Erwärmen in der Essigsäure, wobei aber einige weisse Flocken abgeschieden wurden; da diese sich auch beim Kochen in der Essigsäure nicht auflösten, sich aber wie eine animalische Substanz verhielten: so dürften sie für *geronnenen Eiweissstoff*, und zwar in der Concretion als geronnen präexistirend, zu halten seyn.

l) Die animalische Materie, welche demnach diese in Untersuchung stehende Concretion begleitet, ist, zufolge der vorstehenden Versuche, als *Faserstoff*, verbunden mit geringen Mengen einer *fettigen Materie*, *Thierleim* und *geronnenem Eiweissstoff*, zu bestimmen.

2. Quantitative Analyse.

Da die, in der Concretion vorkommende, animalische Materie vorzüglich Faserstoff ist, und die ihn begleitenden übrigen, eben genannten animalischen Materien so wenig betragen, dass sie, zumal bei der geringen, zur Untersuchung mir zu Gebote stehenden, Quantität der Concretion, nicht wohl quantitativ ausgemittelt werden konnten, so wurde die quantitative Analyse auf folgende Weise vorgenommen.

a) 0,4 Grm. der Concretion wurden zwei Stunden lang in einer Temperatur von 50 bis 60° R. erhalten, nach dieser Behandlung betrug das Gewicht nur noch = 0,372 Grm. Der Feuchtigkeitsgehalt ist demnach in 100 Th. der Concretion auf 7,000 Theile zu stellen.

b) 0,790 Grm. der nicht getrockneten Concretion wurden in einem Platintiegel völlig und mit der gehörigen Vorsicht eingeäschert; es hinterblieben dabei 0,370 Grm. beinahe weisser Asche.

Sind nun 100 Grm. nicht getrockneter Concretion = 93,00 Grm. getrockneter, so betragen 0,790 Grm. = 0,7347 Grm. trockner Concretion; werden hiervon nun 0,370 Grm. Asche abgezogen, so bleiben 0,3647 Grm. für trockne, in den angewandten 0,790 Grm. der Concretion vorkommende, animalische Materie, nämlich für Faserstoff und die denselben begleitenden Materien. Also in *100 Th.* nicht getrockneter Concretion = 46,1645 Theile.

c) Die in (*b*) erhaltene 0,370 Grm. betragende Asche wurde in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung vollständig durch Aetzammoniak gefällt und so schnell als möglich filtrirt; der gefällte, gehörig abgewaschene und hierauf geglühete phosphorsaure Kalk betrug 0,345 Grm. In 100 Theilen der Concretion also 43,6709 Theile.

d) Die in (*c*) erhaltene und mit den Abwaschflüssigkeiten gemischte Lösung wurde bis zum Kochen erhitzt, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und einige Zeit damit im Kochen erhalten, der entstandene, aus kohlensaurem Kalke bestehende, scharf getrocknete Niederschlag wog 0,025 Grm. 100 Theile der Concretion enthalten demnach 3,1646 Theile.

Um jedoch eine kurze Uebersicht der aufgefundenen Gemengtheile dieser Concretion zu haben, so stelle ich sie hier, gehörig geordnet, in einer Tabelle zusammen.

A.	Organischer Antheil	Faserstoff, mit geringen Mengen fettiger Malerie, Thierleim und Eiweisstoff verbunden	46,1645
B.	Unorganischer Antheil	Phosphorsaurer Kalk, nebst etwas phosphorsaurer Talkerde	43,6709
		Kohlensaurer Kalk	3,1646
		Wasser	7,0000
			100,0000

3. Schlussbemerkungen.

1) Der in dieser Concretion vorkommende Faserstoff besitzt mehr Aehnlichkeit mit dem aus Muskelfleisch, als mit dem aus Blut, weil er mit Essigsäure nicht so bedeutend aufschwillt; vielleicht wird dieses aber durch die, sich mit auflösenden, Kalksalze in etwas verhindert. Chemisch mögte es sich jedoch nicht aus dem Verhalten des Faserstoffes mit Bestimmtheit erweisen lassen, ob derselbe aus dem Blute der Gefässe, oder aus der Substanz der Placenta selbst ausgeschieden ist, zumal man annehmen muss, dass wenigstens in den Theilen, an welchen sich solche Concretionen erzeugen, die Lebensthätigkeit gestört ist, und dadurch die animalischen Materien entweder widernatürlich erzeugt, oder modificirt secernirt werden können: so dass man also obigen Faserstoff auch als pathologisch modificirt betrachten könnte. Was übrigens

2) die fernerweitige muthmassliche und wahrscheinliche Entstehung dieser Concretion betrifft, so muss ich auf die interessante, die ganze Krankheitsgeschichte der Person, bei welcher die Concretion gefunden worden ist, enthaltende Abhandlung des Herrn Dr. *Griese* verweisen.

3) Der in dieser Concretion vorkommende Faserstoff

wird, was sehr merkwürdig ist, von denselben Mater[ien] begleitet, wie wir ihn fast überall antreffen.

4) Die ganze Concretion könnte man auch als Kn[o]chen ansehen, in welchen aber der Knorpel durch Fas[er]stoff ersetzt ist; wenigstens finden ähnliche Verhältni[sse] Statt. Ob aber das Verhältniss des organischen Anthe[ils] zu dem unorganischen an allen Stellen der Concretion d[as]selbe sey, darüber vermag ich, weil ich mich dur[ch] Versuche nicht belehren konnte, nichts Bestimmtes ausz[u]sprechen Eine genaue Betrachtung der Concretion liess i[n]dess schliessen, dass unbedeutende Abweichungen vorko[m]men könnten.

5) Was einen Gehalt von Ammoniak in dieser Con[]cretion betrifft, so habe ich zwar, durch Uebergiessun[g] mit Aetzkali und nachheriges Erhitzen damit, Spuren vo[n] Ammoniak erkannt; da es aber schwer fallen möchte, zu beweisen, ob dieses Ammoniak als präexistirend, also vielleicht mit der phosphorsauren Talkerde zu einem Doppelsalze vereinigt, oder durch Einwirkung des Aetzkalis auf die animalischen Materien gebildet, zu betrachten ist, welcher letztern Ansicht den Vorzug zu geben ich mich, indess veranlasst glaube: so lege ich keinen besondern Werth auf diese Spuren von Ammoniak.

6) Die Untersuchung zeigt endlich, dass die von *Brugnatelli* (dess. *Giorn.* XII. S. 164) und *Thomson* (dess. *Annals of Philos.* IV. S. 76) untersuchten, im Uterus erzeugten Concretionen ganz verschieden von der unserigen sind. Ersterer fand z. B. nur phosphorsauren Kalk, und bei einer andern Concretion phosphorsaure Ammoniak-Talkerde mit phosphorsaurem Kalk umgeben; diese können demnach wohl nur andere pathologische Erscheinungen gewesen seyn. Uebereinstimmend allein nur scheint mir die Concretion zu seyn, welche *Ficinus* (vgl. S. 217.) vom Dr. *Carus* zur Untersuchung erhielt, wobei er zu ähnlichen Resultaten gekommen zu seyn angiebt. Da aber eine genauere Ausmittelung der Qualitäts-, und insbesondere der Quantitäts-Verhältnisse der Gemengtheile fehlt, und auch die Menge des Faserstoffs nur sehr geringe gewesen zu seyn scheint: so lässt sich nichts Bestimmtes darüber entscheiden.

Lässt auch meine vorstehende Untersuchung noch Manches zu wünschen übrig, so darf ich doch vielleicht hoffen, dass die Mittheilung derselben, insbesondere den Physiologen und Aerzten, einiges Interesse gewähren wird.

Zur Geologie.

Die Bedeutung der Mineralquellen und der Gasexhalationen bei der Bildung und Veränderung der Erdoberfläche,

dargestellt nach geognostischen Beobachtungen und chemischen Untersuchungen,

von

Gustav Bischof *).

(Fortsetzung von S. 125 — 158.)

Ueber das in vulkanischer Beziehung überhaupt, und für unsern speciellen Zweck insbesondere, höchst interessante Java haben uns *Raffles* *), *Reinwardt* **), *van der Boon Mesch* (nach *Reinwardt's* Beobachtungen ***) Nachrichten mitgetheilt. Ich entlehne daraus dasjenige, was sich auf den Gegenstand meines Aufsatzes bezieht.

Raffles spricht an verschiedenen Stellen von Schwefeldämpfen, Schwefelgerüchen, schwefeligen Dünsten, theils in der Nähe der Schlammauswürfe, theils in Kratern und im Wasser von Kraterseen, und endlich, wie sie auf die Thonerde der Laven auflösend wirken. So erblickt man, gegen das östliche Ende eines See's im Krater des seit mehreren Menschenaltern ruhenden Vulkans *Tankuban-Prahu*, die offen gebliebenen Kamine des unterirdirschen Feuers in mehreren Oeffnungen, aus denen ein unaufhörliches Ausstossen schwefeliger Dämpfe stattfindet. Sie sind mit Krytsallen unreinen Schwefels bedeckt, welche sich

---

*) Vgl. **Nöggerath** und **Pauls**, *Sammlung von Arbeiten ausländischer Naturforscher, über Feuerberge und verwandte Gegenstände.* B. II. S. 16. 19. 43. 49 u. 51.

**) Ebend. S. 52 ff.

***) *Disputatio geologica de incendiis montium igni ardentium insulae Javae, eorundemque lapidibus.* Lugd. Bat. 1826.

aus den emporsteigenden Dämpfen niederschlagen, und sich an die verschieden geformten und zahlreichen Figuren (wie Röhren, Trichter u. s. w.) anhängen, die nahe bei den Oeffnungen sich in der verhärteten Thonerde bilden. Die Dämpfe brechen mit unglaublicher Gewalt hervor, und mit einem heftigen Getöse, das viel Aehnlichkeit mit dem Wallen eines ungeheuren Kessels in den Eingeweiden des Berges hat. Ihre Farbe ist weiss, wie die concentrirten Dämpfe von siedendem Wasser. Die Oeffnungen sind von Schwefel-Incrustationen umgeben, welche zarte Blättchen der Thonerde überziehen und leicht zerreiblich sind.

Ob unter den genannten schwefeligen Dämpfen Schwefelwasserstoffgas- oder Schwefeligesäuregas-Entwickelungen zu verstehen sind, ist aus dieser Beschreibung nicht zu entnehmen; da indess an solchen Stellen, wo sich schwefelige Dämpfe entwickeln, Schwefel-Incrustationen und Schwefelkrystalle vorkommen, da ferner das Wasser des oben erwähnten See's milchweiss ist, und anhaltend daraus sich Kohlensäuregas entwickelt: so dürfen wir mit gutem Grund auf Schwefelwasserstoffgas-Exhalationen schliessen, und der Vulkan scheint überhaupt in dem Zustand einer *Solfatara* zu seyn.

Auch *Reinwardt* spricht von bedeutenden Schwefeldämpfen und von Schwefelablagerungen in verschiedenen *Solfataren*, die sich überhaupt nirgends in so bedeutender Menge, wie auf *Java*, finden. So umschliesst der Krater des *Patuha* einen See von weissem und bläulichen, stark sauren Wasser, dessen Rand und Boden überall mit gelbem Schwefel bedeckt ist, und eine kleine Insel in diesem See besteht beinah ganz aus Schwefel; das lose Gestein an den Wänden des See's ist mit Schwefel durchzogen, und *Reinwardt* fand darin mehrmals reine durchscheinende Stücke davon. Ebenso berichtet er, dass aus dem tiefen, trichterförmigen Schlunde des *Gedé* sich beständig Schwefel- und Wasserdämpfe erheben, während die inneren Wände des Kraters mit reinem Schwefel überzogen scheinen. Endlich

erhebt sich aus einer Oeffnung des Berges *Talaga Bodas*, eines der vorzüglichsten erloschenen Vulkanen *Javas*, der seinen Namen von dem Schwefelsäure-See, der auf dem Gipfel desselben gelegen ist, hat, ausser verschiedenen Quellen von siedendem Wasser und von heissen Schwefeldämpfen, eine grosse Säule von Schwefel- und Wasserdämpfen. Die Dämpfe, aus der Tiefe mit starken Stössen gegen das Gestein nach oben sich expandirend, wurden unter entsetzlichem Krachen durch jene Oeffnung getrieben, woraus siedender Schwefel aufwallte, der ganz flüssig über das Gestein der Nachbarschaft sich verbreitete. Das Wasser des See's, sowohl als sein Boden, erscheinen ganz weiss, und an den Seiten des Gebirges wird viel Schwefel mit heissen Wasserdämpfen ausgeschieden. Die Gesteinspalten, woraus heisse Wasser- und Schwefeldämpfe ausströmen, finden sich an allen Seiten des Berges; die Gesteine sind theils durch dieselben angegriffen, wie z. B. der dort vorkommende Dolerit, theils, wie unter anderen der Basalt, mit gelbem und rothen Schwefel bedeckt. Die Wasser enthalten Salze und Schwefelsäure. Der Schwefel, woran der *Talaga Bodas* so reich ist, ist sehr verschieden, theils gelb und weich, theilweise durchsichtig und krystallinisch, theils undurchsichtig, dicht die Steine incrustirend, grösstentheils aber durch die weisse Erde zerstreut. *Van der Boon Mesch* berichtet noch mehr von dem Auftreten des Schwefels, der Schwefeldämpfe, der Schwefelsäure und der heissen Wasser auf anderen Vulkanen, wie namentlich auf dem *Galung-Gung*, *Kiamis*. So wurden auch im Juni 1822 die Wasser des Flusses *Tjikunir* sehr getrübt, setzten ein weisses Pulver ab und entwickelten Schwefeldämpfe. Sehr grossartig ist das Auftreten des Schwefels in dem Berg *Idjen* (*Mont-Idienne*, in der Provinz *Banga-wangie*, nicht *Bagnia Vangni*) auf der östlichen Seite der Insel. In dessen Krater, welcher der grösste unter den Kratern von *Java* ist, findet sich der bekannte Schwefelsäure-See, dessen Wasser weiss ist und aus welchem sich Schwefeldämpfe entwickeln. Der Kra-

ter enthält bedeutende Massen Schwefel*), besonders sin viele Oeffnungen damit incrustirt. *Leschenault***) nah von dem Wasser dieses See's mit nach Frankreich, u nach *Vauquelin's*. Analyse enthält es Schwefelsäure, d vorherrschende Bestandtheil, Salzsäure, der nächste Menge, und so fort abnehmend schwefelige Säure, schw saure Thonerde, eine kleine Quantität gewöhnlichen Alau Gyps, schwefelsaures Eisen und Spuren von Schwef Beim Abdampfen der Flüssigkeit entwickelten sich salzsa re und schwefeligsaure Dämpfe, die Flüssigkeit wur gelb und es schlug sich etwas Schwefel nieder. Aus dieser letztern Erscheinung möchte man auf die Gegenwart von Schwefelwasserstoff, selbst in dem versandten Wasser schliessen; nur erwähnt *Vauquelin* nicht eines Geruches darnach. Neben schwefeliger Säure kann aber auch nicht Schwefelwasserstoff bestehen; wahrscheinlich hatten beide Gasarten einander schon zersetzt und dadurch Schwefel sich ausgeschieden, der sich indess im Wasser suspendirt erhielt und durch das Abdampfen erst nieder fiel. Combiniren wir alle Erscheinungen, so können wir kaum daran zweifeln, dass nicht aller im Krater der *Solfatara* vorhandene Schwefel znsammen treffenden Strömen von Schwefelwasserstoffgas und Schwefeligesäuregas eben so seine Entstehung, wie im Schlunde des oben erwähnten *Purace* verdanke; denn Processe, welche aus dem letzteren Gas allein den Schwefel abscheiden, lassen sich nicht wohl in der *Solfatara* annehmen. Wahrscheinlich entwickelt sich aber das Schwefeligesäuregas in grösserer Menge, so dass die Schwefelsäure des See's und des daraus abfliessenden Baches *Songi Pahete* von der Oxydation desselben herrührt.

---

*) Aus demselben hat die holländische Compagnie schon mehrmals den zur Fertigung des Schiesspulvers nöthigen Bedarf an Schwefel bezogen, und in der von *Gilbert* aus *Silliman's* Zeitschrift entlehnten kurzen Notiz wird angeführt, dass in dem Krater mehrere hundert Schiffstonnen gediegenen Schwefels lägen. (*Ann. der Phys.* Bd. LXXIII. S. 156).

**) *Annales du Muséum d'hist. nat.* T. XVIII. S. 425. Paris 1811.

Noch ist bemerkenswerth, dass auf *Iava* die vulkanischen Gebirgsgesteine häufig durch Schwefeldämpfe verändert gefunden werden. So giebt es halb verwitterte Basalte, die aussen einen Schwefelgeruch verbreiten, andere, die mit einer glänzenden Schwefelkruste überzogen sind. Auch der Dolerit findet sich durch Schwefeldämpfe angegriffen, und in eine weissliche Erde umgewandelt. Vor dem Löthrohre bemerkt man sogar die Entwickelung von schwefeliger Säure. Endlich trifft man auf *Iava* auch Bimssteine an, deren Höhlungen mit Schwefel erfüllt sind.

Ueber das Auftreten des Schwefeligesäure- oder des Schwefelwasserstoffgases bei vulkanischen Erscheinungen belehren uns die Beobachtungen von *Monticelli* und *Covelli* *). Sie fanden, dass die einzige freie Säure in den Rauchsäulen des *Vesuvs* vom 28 Februar 1822 schwefelige Säure war, welche sich fortwährend in den Spalten und Luftlöchern, wo die atmosphärische Luft die in der Rothglühhitze befindliche Lava berühren konnte, erzeugte. Um sich von dieser Thatsache vollkommen zu überzeugen, öffneten sie eine Spalte, welche keine Dämpfe von schwefeliger Säure von sich gab; sobald sie indess die in der Rothglühhitze befindliche Materie blosgelegt hatten, drang eine solche Masse von Schwefeligesäuregas so schnell hervor, dass sie in Gefahr waren, davon zu ersticken. In eine andere Spalte, aus der sich sehr viel Schwefeligesäuregas entwickelte, stiessen sie eine Eisenstange hinein, welche in wenigen Minuten rothglühend wurde. Aus der Tiefe der Spalte lösten sie glühende Stücke ab, und berührten sie mit Lackmus, ohne eine Aenderung seiner Farbe zu bewircken; wenn man dagegen einfach heisse Stücke aus dem Innern der Spalte nahe bei ihrer Mündung wählte, so wurde Lackmus sogleich geröthet. Es scheinen demnach keine freien Säuren in der Lava vorzukommen, so lange sie fliesst und eben so wenig, so lange sie nur noch rothglüht; freie Säuren erzeugen sich aber auf ihrer Oberfläche auf Kosten der atmosphärischen Luft. Daher konn-

*) *Nöggerath* und *Pauls*, *Sammlung* u. s. w. Bd. I. S. 34. 58.

ten sie denn auch in dem glühenden Lavateige selbst durchaus keine Säure auffinden, weil sie, so wie sie sich bildet, durch die Hitze in Gasform weggerissen wird, und es ist also nicht zu verwundern, dass sie sich nur an solchen Stellen der Lava vorfand, deren Temperatur unter der Rothglühhitze war*). Anderweitige Beobachtungen haben *Monticelli* und *Covelli* allgemein gelehrt, dass der Schwefel sich nur dann zeigt, wenn die Oberfläche des Kraters ein wenig unter 100° warm ist; dass die schwefelige Säure sich nie bei einer niedrigern Temperatur erzeugt, als die ist, bei welcher Schwefel verbrennt; endlich dass die Salzsäure sich bei allen Temperaturen entwickelt.

Eine Reihe von Beobachtungen und Versuchen, welche *Monticelli* und *Covelli* an den Rauchsäulen der *Solfatara* angestellt haben, hat ihnen gezeigt, dass sie durchaus *kein Schwefeligesäuregas* enthalten, wohl aber Salzsäure, sowohl freie als gebundene, Kohlensäure und *Hydrothionsäure*; überhaupt, dass die schwefelige Säure sich nicht nur dort nicht bilden kann, sondern auch in keinem Producte vorkommt; dass endlich, wenn sich wirklich Schwefelsäure frei oder gebunden vorfindet, diese den gegenwärtigen Rauchsäulen ihr Daseyn nicht verdankt, das heisst, ohne Zweifel durch Oxydation des Schwefelwasserstoffes in früheren Rauchsäulen entstanden ist.

Mit vorstehenden übereinstimmend sind die von Herrn Professor *Hoffmann***) bemerkten Erscheinungen in den Umgebungen der vor einem Jahr zwischen der ganz vulkanischen Insel *Pantellaria* und *Sciacca* auf *Sicilien* (in dessen Umgebungen ein ausserordentlicher Reichthum an heissen Schwefelquellen, deren Hitze bis zu 45°R. steigt***),

---

*) Vgl. *Davy* in den *Ann. de Ch. et de Phys.* XXXVIII. S. 133.

**) *Poggendorff's* Annal. Bd. XXIV. S. 74.

***) Das frequente Auftreten des Schwefels für sich und in seinen gasförmigen Verbindungen in Italien und auf dessen Inseln ist überhaupt bekannt. Ich führe nur die *Italienischen Solfataren*, die Grotten bei *Santa-Fiora* und

angetroffen wird) im mittelländischen Meer entstandene Insel. So entwickelten die Schlackenstückchen, welche der Wind an die Küsten von *Sciacca* in *Sicilien* am 12 Juli 1831 getrieben hatte, frisch aufgebrochen einen lebhaften Geruch nach Schwefelwasserstoff, nicht nach schwefeliger Säure, welches den rothglühenden Zustand vorausgesetzt hätte, den die auf dem Meere hergetriebenen Schlackenstücke nicht haben konnten. Eben diesen Geruch hatte man auch in *Sciacca* wahrgenommen, als der Wind von dem neuen Vulkane herwehte, und man zeigte noch mehrfältig silberne Geräthe, die deutlich von den Gasarten angegriffen waren, welche dieser Wind herbeiführte. Beim Umschiffen der neuen Insel am 26 September 1831 nahmen *Hoffmann* und seine Begleiter denselben, schon mehrfach in grösserer Entfernung bemerkten, Geruch wahr*), und einige Sicilianer aus *Sciacca*, in Gesellschaft eines Engländers, (Namens *John Wright*) beobachteten am 25 August an der Südwestseite der Insel, nahe dem Meeresspiegel, eine ansehnliche Spalte, aus welcher ein dichter schwarzer Rauch hervordrang, der sehr heftig nach Schwefel roch und das Athmen erschwerte**). Da sie nahe dabei eine bedeutende Menge warmen Wassers hervorspritzen sahen, welches sich schäumend etwa bis 6 Fuss hoch erhob und ins Meer floss: so möchte schwerlich in dieser Nähe Rothglühhitze geherrscht, und der Geruch nach Schwefel also nicht von schwefeliger Säure, sondern von Schwefelwasserstoff hergerührt habe. Herr *Prévost*, welcher die Insel am 29 September besuchte, fand das im Krater befindliche orangegelbe, und von einem dicken Schaume bedeckte Wasser 95° bis 98° C., und die Stellen des Sandes, welche von jeder Meereswelle bespühlt wurden, 81° bis 85° warm. Das Gas, welches beim Graben in den Sand sich entwickelte,

dem *Aetna* mit seinen bedeutenden Schwefelminen an. Schwefelsäure findet sich auch in der *Zoccolino-Grotte* in Toskana nach *Baldassari*, in einer Grotte auf Milo nach *Tournefort*, und in einer Höhle am *Aetna* nach *Dolomieu*.

*) Ebend. S. 85.

**) Ebend. S. 82.

war so heiss, dass er sich die Hand verbrannte. Es war unentzündlich und geruchlos; allein einige Schritte vom Krater drangen schwefelige Dämpfe hervor, die Schwefel und Kochsalz absetzten.

Erwägt man, dass eine, selbst in ihrer völligen Integrität nur etwa 3000 Fuss im Umfange habende, aus einer Meerestiefe von 500 bis 700 Fuss in ihrer grössten Höhe nur ohngefähr 210 Fuss über das Meer sich erhebende Insel im Verhältniss zum Meere unr unbedeutend ist: so musste die Masse, wenn sie auch bei ihrer Bildung in einer submarinischen vulkanischen Werkstätte rothglühend gewesen seyn sollte, schon während ihres Aufsteigens durch das Meer, noch mehr aber nachher von den sie umspülenden Wellen bald bis unter die Rothglühhitze abgekühlt werden. Mithin konnte sich schwefelige Säure möglicher Weise nur in der ersten Zeit und kurz nach ihrer Erhebung über die Meeresfläche bilden; später aber nur Schwefelwasserstoffgas, wie diess auch aus allen oben mitgetheilten Beobachtungen sich ergiebt. Ihr ephemeres Auftreten, zwischen der ganz vulkanischen *Pantellaria* und den um *Sciacca* in grosser Zahl verbreiteten heissen Schwefelquellen, so wie ihr Verschwinden, Ende Decembers des verflossenen Jahres, wornach, wie Einige berichten, eine Fontaine entstanden seyn soll, die, unter Verbreitung eines Schwefelgeruchs, eine 30 Palmen im Durchmesser haltende Wassersäule 15 bis 20 Palmen hoch aus dem Meere hervortreibt*); diess alles spricht für die oben angedeutete Ansicht.

*) Diese Erscheinungen erinnern an die Inseln in den *Azoren* welche, wiederholt versucht haben, in der Nähe von St. *Michael*, gegen *Terceira*, oder vielleicht richtiger gegen *St. George* hin, in die Höhe zu steigen. *Leopold von Buch* (*Poggendorff's* Ann. Bd. X. S. 24 u. 25) erzählt nach *Webster* von dem letzten dieser Phänome: Am 31 Jan. 1811 verkündete ein überaus heftiger Stoss und bald darauf ein sehr starker Schwefelgeruch das Aufbrechen des Bodens am äussersten westlichen Ende der Insel, zwei englische Meilen vom Ufer. Rauch, Asche, Wasser und Steine wurden hier aus dem Meere geschleudert. Wenn sie aus dem Wasser hervorkamen, waren sie ganz schwarz, sobald sie aber die

Leop. von Buch's gehaltreiche Abhandlung, über die Natur der vulkanischen Erscheinungen auf den canarischen Inseln und ihre Verbindung mit anderen Vulkanen der Erdoberfläche*), liefert uns viele Thatsachen über das Auftreten des Schwefels bei vulkanischen Wirkungen. Leider sind die von den Reisebeschreibern gebrauchten Ausdrücke *Schwefeldämpfe*, *Schwefelgerüche* so unbestimmt, dass man nicht weiss, ob darunter wirkliche Schwefeldämpfe (Schwefelgas) oder Schwefeligesäuregas oder Schwefelwasserstoffgas zu verstehen ist; nur da, wo Männer wie *von Buch*, *von Humboldt* u. s. w. selbst beobachtet haben, ist genau distinguirt worden. Indess scheint doch wohl nur die Wahl zwischen den beiden letzteren zu bleiben; denn sofern von Beobachtern, die auch noch so nahe der vulkanischen Werkstätte standen, Schwefeldämpfe wahrgenommen wurden, können dieselben nur aus den beiden letzteren Gasarten bestanden haben. Nach allen Analogieen zu schliessen, dürften aber wohl am häufigsten die Schwefeldämpfe aus Schwefelwasserstoffgas bestanden haben; wenigstens lässt sich blos aus letzterm, oder aus dem Schwefeligesäuregase nur bei Gegenwart von ersterm, ein Schwefelabsatz, der nie bei anhaltend strömenden Schwefeldämpfen fehlt, begreifen. Die unmittelbare Sublimation des Schwefels soll indess keineswegs geläugnet werden; sie findet aber gewiss nur während der vulkanischen Eruptionen selbst, in geschlossenen, von atmosphärischer Luft durch Schwefel- und andere Dämpfe entleerten Räumen, Statt. Sollte eine solche Sublimation auch

---

Rauchsäulen verliessen, wurden sie plötzlich glühend und roth. An dieser Stelle blieb eine Bank zurück. Am 13 Juni erfolgte ein zweiter Ausbruch, 2½ englische Meile vom Land entfernt. Es erschien die Insel *Sabrina*, eine Meile im Umkreise, 300 Fuss hoch. Im October fing sie an, nach und nach zu verschwinden, und gegen Ende Februars 1812 stieg nur noch zuweilen Dampf aus der See auf, auf der Stelle, wo sich vorher die Insel befunden hatte. Uebrigens befindet sich eine grosse Menge heisser Quellen auf der Insel.

*) *Poggendorff's* Annal. Bd. X. St. 1—4.

bei *Solfataren* vorkommen, so kann sie blos in grosser Tiefe, nicht aber an der Oberfläche gedacht werden.

Ich theile nun, möglichst gedrängt, dasjenige mit, was sich in obiger Abhandlung über das Auftreten des Schwefels bei vulkanischen Erscheinungen findet.

Zwischen den *griechischen* Inseln bildete sich, von 1707 bis 1709, die *neue Kameni*, welche noch fortdauernd Schwefeldämpfe ausstösst. Auf der Insel *Milo*, auf der Höhe des *Monte Calamo* brechen Schwefeldämpfe hervor, eine wahre Solfatara, bleichen, zerstören und zersetzen das trachytische Gestein und bilden eine Art von Schwefelmorast, welcher scheinbar trachytisch und fest, doch bodenlos ist, und in dem *Olivier* und *Brugnières* fast versanken *). Hier scheint Schwefeligesäuregas mit im Spiele zu seyn, wenn nicht das durch Oxydation in Schwefelsäure umgewandelte Schwefelwasserstoffgas diese Wirkung hervorbrachte. Auf der Insel *Tanna* in der Südsee sind Solfataren und heisse Quellen sehr gewöhnliche Erscheinungen. Während der heftigen Eruption des *Gonung - Api* (brennender Berg) von *Banda*, einer der *Sunda*-Inseln, am 22 Nov. 1694, war der in den Strassen von der Insel *Neira* verbreitete Schwefelgeruch unerträglich und die Ursache vieler heftigen Krankheiten. Die benachbarte Insel *Nila* enthält eine Solfatara. Im Krater des Vulkans *Lawu* (*Loewae* bei *Valentyn*) auf *Java* brechen fortwährend heisse Schwefeldämpfe hervor, und der Kraterrand des Vulkans *Gunung Keram* in *Bantam* ist mit Schwefel bedeckt; Dämpfe steigen in Menge aus den Klüften. Nach einem grossen Erdbeben auf *Cracatoa*, in der Strasse von *Sunda*, wobei die Insel mit grossen Donnern und Krachen geborsten, hat man sehr von verbreitetem starken Schwefeldampfe gelitten. Aus den Inseln der *Philippinen* dringen

*) Die Walkerde von *Cimolis*, welche noch jetzt, wie sonst überall, über ganz Griechenland verführt wird, entsteht aus der Zerstörung und feinen Zertheilung des Trachyts durch Alles durchdringende Dämpfe. Sie enthält immer noch Reste von Feldspath- und Hornblendekrystallen. (*v. Buch*)

fast überall heisse Wasser hervor, und an vielen Orten stehen Solfataren mit brennendem Schwefel. Der Krater des Vulkans *Taal* auf denselben ist inwendig mit einem gelben, kochenden Schwefelpfuhl bedeckt, und alle Gesteine sind von Schwefeldämpfen gebleicht, meistentheils wohl auch gänzlich aufgelöst. Die *japanischen* und *kurilischen* Inseln bieten folgende Erscheinungen: In der *Loochoo*-Gruppe findet sich eine Schwefelinsel mit einem ungeheuren Krater, der mehr, als eine blose Solfatara, vermuthen lässt. *Tanega-Sima*, die Schwefelinsel, östlich von *Kiu-Siu*, soll nach *Kämpfer* 1794 aus dem Meere gestiegen seyn. Die Insel *Vulcanus* oder *Fuego* stösst fortwährend Schwefeldämpfe und Rauch aus. Von den Vulkan *Alamo* in der Centralprovinz *Sinano*, nordwestlich von *Jedo*, wälzte sich, nach heftigen vulkanischen Eruptionen am 14 August 1783 um 10 Uhr früh, von der Höhe ein Strom von Schwefel, mit grossen Felsblöcken, Steinen und Koth untermengt, bis in den Fluss *Asouma Gawa*, welcher dadurch aus seinen Ufern trat und alles Land überschwemmte. Aus *Ikarma* brechen heisse Schwefelquellen am Ufer aus. Am Fusse des Kegels des Vulkans *Klutschewskaja* findet man häufig Schwefel, welcher aus den Dämpfen sich auf den Schnee niederschlagen soll. Im Sommer schmilzt der Schnee, das Regenwasser führt den Schwefel zusammen, und er verhärtet zur festen Masse.

In der Gruppe der *Aleutischen* Inseln besitzt *Kanaga* sehr viele heisse Quellen. In dem Krater des sehr hohen Vulkans sammelten sonst die Einwohner eine nicht unbedeutende Menge Schwefel. Am Abhang einer in der Nähe von *Umnack* im May 1796 entstandenen Insel erschienen (1806) viele Höhlungen und Spalten, aus welchen Dampf in Menge strömte, und Schwefel sich absetzte. Aus dem Innern des Kraters des *Pic Makuschkin*, im nördlichen Theile von *Unalaschka*, welcher immerfort raucht, wird Schwefel geholt.

Von der vulkanischen Insel *Assumpcion*, eine der *Marianen*, verbreitete sich nach *La Peyrouse* bis eine halbe Meile weit in die See ein Schwefelgeruch, und Capit. King

sah und beschrieb eine Schwefelinsel, die *Vulcanos* spanischer Karten.

Auf den *Antillen* scheint der Schwefel eine wichtige Rolle zu spielen. Die dortigen Vulkane sind wirkliche Vulkane, nicht blos Schwefel ausdampfende Solfataren. Den Gipfel des *Morne Garou*, höchster Berg der Insel *St. Vincent*, fand Dr. *Chisholm* am 26 April 1812 mit Schwefel bedeckt. Auch drangen oben Schwefeldämpfe aus vielen Ritzen hervor. Auf der Insel St. *Lucie* bedeckt der Schwefel an vielen Orten den Boden. Auf der Insel *Dominica* befinden sich mehrere Solfataren, welche keineswegs ausgebrannt sind, sondern häufig kleine Ausbrüche von Schwefel verursachen. Am 22 Ian. 1762 drangen bei einem kleinen Ausbruche Schwefeldämpfe und heisses Wasser aus der Erde auf der Insel *Martinique*. Am 27 September 1797 stiegen aus dem Krater auf *Guadeloupe* dichte Schwefeldämpfe. In der Höhe von *Galloway* auf der Insel *Montserrat* befindet sich eine *Soufrière*. Zwischen den losen Steinen des Bodens steigen dichte Schwefeldämpfe hervor, und erhitzen den Boden; aber der Schwefel kommt nicht immer aus denselben Spalten, neue Spalten bilden sich täglich, alte schliessen sich. Daher ist die ganze Masse der Felsen in der Nähe mit Schwefel erfüllt. Eine ähnliche Schwefelgrube liegt eine englische Meile von dieser entfernt. *Nevis* besitzt einen ausgezeichneten Krater, aus welchem Schwefeldämpfe sich niederschlagen, und viele heisse Quellen entspringen auf der Insel.

In *Guatimala* bemerken wir blos den Vulkan *de Tajamulco*, bei *Texutta*, welcher oft speit, und aus dem sich *Alvarado's* Armee mit Schwefel zur Pulverfabrication versah.

Das Wasser der Kraterseen des Kegels von *Toluca* in *Mexico* hat nach *Burkart* keinen besonders ausgezeichneten Geschmack, es lässt aber Schwefel am Rande zurück. Es dürfte daher doch schwefelwasserstoffhaltig seyn.

Eine 4 englische Meilen lange Insel an *Arabien's* Küste, auf welcher ein stets rauchender Berg sich befindet,

ganz unbewohnt, da sie gänzlich von Schwefel und
msstein bedeckt ist.

Alex. von Humboldt's vortreffliche Abhandlung über
e Bergketten und Vulkane von Inner-Asien u. s. w.*)
fert uns auch einige Nachrichten über das Vorkommen
s Schwefels in dem vulkanischen Bezirke dieses Welt-
eiles. So sagt ein chinesicher Bericht aus dem 7. Jahrhun-
rt: „Zweihundert Li (d. h. 15 geogr. Meilen) gegen Nor-
n von der Stadt *Khueithsu* (dem jetzigen *Kutsche*) erhebt
h der *Peschan*, welcher ununterbrochen Feuer und
uch ausstösst. Von daher kommt der Salmiak. Auf ei-
r Seite des Feuerberges (*Hoschan*) brennen alle Steine,
hmelzen und fliessen einige Zehner von Li weit. Die
schmolzene Masse verhärtet beim Erkalten. Die Anwoh-
r gebrauchen sie als Heilmittel in Krankheiten. Man fin-
t auch Schwefel". *Klaproth* bemerkt, dass der Berg süd-
h von *Korgos* so reich an jenem Salz ist, dass die Lan-
seinwohner oft dem Kaiser von China ihren Tribut in
lmiak bezahlen*). In einer neuen, in *Peking* 1777 er-

*) Es ist eine sehr bemerkenswerthe Erscheinung, das Auftreten des Salmiaks unter den vulkanischen Auswürflingen in so bedeutenden Massen, und so sehr verbreitet, in Asien. Man lese hierüber nur die weiteren Nachrichten in *von Humboldt's* Abhandlung. S. 338 und 346 Anm. nach. Wie soll man sich aber die Entstehung des Ammoniaks, einer aus Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Substanz, anders, als aus der Gegenwart organischer Substanzen erklären? *Faraday's* und *Vauquelin's* Beobachtungen lassen freilich die Möglichkeit der Bildung des Ammoniaks unmittelbar aus seinen Elementen zu. Sollte indess eine solche Entstehungsart in dem vulkanischen Heerd angenommen werden können, oder sollte nicht vielmehr gerade die Erzeugung des Ammoniaks in demselben ein Beweis mehr für die Gegenwart und Mitwirkung organischer Substanzen bei so vielen unorganischen Bildungen seyn? — Das Vorhandenseyn der Naphtha-Quellen und Koth-Vulkane (*Salsen*) auf beiden Seiten des *Isthmus*, zwischen dem *Caspischen* und *Schwarzen Meere*, der Naphtha-Quellen auf den Inseln *Tschebekan*, *Baku* und *Salian* u. s. w. an der Ostküste des Caspischen Meeres nöthigt uns ja ebenfalls, in der Zerstörung durch Feuer begriffene

schienenen Beschreibung von *Central-Asien* wird gesagt: „Die Provinz *Kutsche* bringt Kupfer, Salpeter, Schwefel und Salmiak hervor*). Oestlich vom *Peschan* (dem eleutischen *Mont-Blanc*) ist der ganze nördliche Abfall des Himmelsgebirges voll vulkanischer Erscheinungen". Man kennt

---

organische Substanzen im Innern der Erde anzunehmen? — Neuere Erfahrungen und die Tradition der Tartaren lehren, dass, wo jetzt Naphtha-Quellen fliessen, ihrem Ergiessen Feuer-Ausbrüche vorhergingen. Nach *von Humboldt's* vollgültigem Zeugnisse soll namentlich Dr. *Eichwald* überaus wichtige physikalische und geognostische Beobachtungen über den Zusammenhang der Feuer-Ausbrüche mit Entstehung von Naphtha-Quellen und Steinsalz-Flötzen angestellt haben. Viele Salzseen an beiden gegenüberstehenden Ufern des Caspischen Meeres haben eine hohe Temperatur, und Steinsalzstöcke in der Nähe von Naphtha-Quellen, mit Erdpech durchzogen, bilden sich (wie Herr Dr. *Eichwald* sehr scharfsinnig sagt) „durch plötzliche vulkanische Wirkungen (wie am *Vesuv*, in den *Cordilleren* von Südamerika und in *Azerbidjan*), oder gleichsam unter unseren Augen durch langsame Erhitzungsprocesse". Auch in dem Gebiete der grossen Flötz- und Tertiär-Gebilde, die das südliche Russland und Polen füllen, deuten Erdpech und mit Schwefelwasserstoffgas geschwängerte Quellen darauf hin, dass unter den Sediment-Gebilden andere Massen versteckt liegen.

*) Der letztere kommt von einem *Salmiakberge*, nördlich von der Stadt *Kutsche*, der voller Höhlen und Klüfte ist. Im Frühjahr, im Sommer und im Herbste sind diese Oeffnungen voll Feuer, so dass bei Nacht der ganze Berg wie durch Tausende von Lampen erleuchtet scheint. Niemand kann sich demselben nähern. Nur im Winter, wenn der viele Schnee das Feuer gedämpft hat, gehen die Eingebornen an die Arbeit und zwar ganz nackt, um den Salmiak zu sammeln. Das Salz findet sich in den Höhlen in Form von Stalactiten, und es ist daher schwer abzulösen. Diese von der Natur ohne unser Zuthun bewirkte Erzeugung des Salmiaks durch einen Verbrennungsprocess entspricht so ganz der bekannten künstlichen Salmiak Bildung in Egypten aus brennendem Kameelmiste, dass man in der That versucht wird zu der Annahme, dass die Salmiak auswerfenden Berge Asiens aus einem in der Zusammensetzung dem Kameelmist ähnlichen Materiale den Salmiak produciren.

dort Laven und Bimsstein, ja grosse Solfataren, die man *brennende Orte* nennt. Die Solfatara von *Urumtzi* hat 5 geogr. Meilen im Umfange; sie bedeckt sich im Winter nie mit Schnee, und ist wie mit feiner Asche gefüllt. Wirft man in diesen Kessel einen Stein, so erheben sich Flammen und lang dauernder schwarzen Rauch. Vögel wagen nicht über solche *brennende Orte* hinweg zu fliegen. Westlich vom Vulkan *Peschan*, in einer Entfernung von 45 geogr. Meilen, liegt ein See von ziemlich beträchtlichem Umfange, dessen chinesische, kirgisische und kalmückische Benennungen *warmes*, *salziges* und *eisenhaltiges* Wasser andeuten. Wahrscheinlich ist es ein ähnliches Wasser, wie das des Berges *Idjen* auf *Java*.

Für die in diesem Aufsatze vorgetragenen Ansichten spricht recht sehr das gleichzeitige Vorkommen des Schwefels und Gypses auf *Island**). Zwei Gegenden dieser merkwürdigen Insel zeichnen sich durch eine grosse Menge von Schwefelminen aus, die man in der Landesprache *Namer* nennt: im Süden die Gegend um *Krisuvik*, im Norden die Gegend um *Husavig*. Man theilt die Namer ein in todte und lebendige: in jenen ist die innere Schwefel-Erzeugung schon erstorben; diese sind noch thätig.

Drei Meilen von *Krisuvik* erhebt sich die Gegend bedeutend, und in einem kleinen Hügel, der mit seinem ihn umgebenden Thale von ziemlich hohen Bergen eingeschlossen ist, findet man diese *Namer*. Die Berge bestehen zum Theil aus schieferig abwechselnden Lagen von einem sehr harten, durch Feuer zusammengesinterten Sandsteine, der viele Aehnlichkeit mit unseren rheinischen Mühlsteinen hat, jedoch viel poröser ist*). Der Hügel und das Thal, in welcher sich die Namer selbst befinden, besteht aus verschieden gefärbtem Bolus und aus Gyps, vorzüglich als Gypserde oder Guhr, aber auch krystallisirt, theils blätterig, theils strahlig, jedoch nie tiefer als 1 bis 1½

*) Ich folge hier *Garlieb's Island, rücksichtlich seiner Vulkane, heissen Quellen, Gesundbrunnen, Schwefelminen und Braunkohlen* u. s. w. Freiberg 1819.

Fuss unter der Erde. Tiefer hinab ist er feucht und heiss, und desshalb los und breiartig; oft ist er röthlich gefärbt, welche Farbe aber im Feuer verschwindet. Die Gypserde, so wie der Bolus, sind zum Theile da, wo der Zutritt des Wassers und seiner Dämpfe unterbrochen wurde, zu Stein erhärtet. Letzterer ist durchgehends mit Gyps gemengt, und hat vielen Schwefelkies; je weiter in die Tiefe, desto mehr Schwefelkies ist eingesprengt. Der rothe Bolus findet sich hier und da zu Tag; an diesen Stellen aber nie sublimirter Schwefel. Das ganze Thal und die Hügel haben viele heisse Quellen, die jedoch oft ihre Stelle verändern, und bald hier dald dort aufsprudeln; denn die feinen Kanäle unter der Erde, durch welche Wasser siekert, verstopfen sich nach und nach durch den theils gyps- theils kalkhaltigen Sinter. Ausserhalb dieses Bezirkes der Schwefelminen findet man in der ganzen Gegend keine Spur von Kalk oder Gyps; überall aber vulkanische Producte oder jenen losen Sandstein(?). Ausser den vielen heissen Quellen drängen sich an vielen Stellen aus der losen Erde dicke Dampfwolken mit Schwefeligesäuregas und Schwefelwasserstoffgas hervor. Ueberall hört man ein unterirdisches Kochen und Toben. Hier und da findet man kleine Bassins wovon eines nach oben 15 Fuss Durchmesser hat, die halb mit einem Schlamm aus Wasser, Thon und Schwefel angefüllt sind. Dieser Schlamm wird unaufhörlich in kochender Bewegung erhalten, und oft selbst 6 bis 8 Fuss hoch herausgeworfen. An dem nördlichen Abhange des Hügels ist ein noch grösseres Bassin, aus welchem dicke übelriechende Wasserdampfsäulen ausgestossen werden. Bei den heissen Quellen, besonders da, wo die aufgehäufte lose Erde den Dämpfen einen freien Durchgang verstattet, findet man den Schwefel, welcher sich hier einige Zoll unter der Erdoberfläche theils in Krystallen, theils in Staubform absetzt: jener findet sich in 2—3 Zoll, dieser in 3—4 — 6 Zoll dicken Lagen. Mit dem sublimirten Schwefel erheben sich zugleich saure Dämpfe, die vorzüglich aus Schwefeligesäuregas bestehen, aus der Tiefe; dieses Gas verwandelt sich durch den Zutritt der Luft in Schwefelsäu-

re, welche mit der Kalkerde Gyps, mit dem Bolus schwefelsaure Thonerde giebt. Ueber dem sublimirten Schwefel findet man immer eine Lage sauerschmeckender Erde. Auf der Oberfläche der Erde schiesst ein weisses nadelförmiges Salz an, welches nach *Garlieb* schwefelsaure Thonerde seyn soll, da es sich in Wasser auflöst. Solche Minen oder Stellen, wo sich der Schwefel sublimirte, findet man in dieser Gegend in grosser Menge. Sie sind mehr oder minder reichhaltig; jedoch kann eine Schwefelraffinerie hier nicht mit Vortheil bestehen, wie frühere Versuche bewiesen haben; denn der Vorrath ist bald erschöpft, und dann müssen die Minen wieder mehrere Iahre ruhen, um Zeit zu neuen Schwefel-Bildungen zu gewinnen. Die *Krisuviker* Schwefelraffinerie ist seit 1764 ganz in's Stocken gerathen" *).

„In der ganzen Gegend von *Husavig* und des See's *Myvatn* findet man auch sehr viele Schwefelminen, welche jedoch bis auf wenige einzelne Puncte fast überall schon erstorben sind. Ein Hügel zwischen *Husavig* und dem See *Myvatn* bildet fast *eine* Schwefelmine, und die Oberfläche ist überall mit Efflorescenzen bedeckt. Das Vorkommen des Schwefels ist dasselbe, wie zu *Krisuvik*. Zwei Meilen südwestlich vom *Krabla*, nach dem *Myvatn* hin, sind drei heisse Quellen, welche aus blauem Thone kommen und gefärbtes trübes Wasser führen. Unweit dieser Quellen findet man ebenfalls Schwefelminen, der *Hlider*- oder *Reykiahlid-Namer*. Der Grund ist hier sehr locker, wesshalb der Schwefel sich schnell und in bedeutenden Massen ansetzt, jedoch nicht rein, sondern mit vielen erdigen und sauren Theilen verbunden. Bei diesen Minen kommt wenig oder gar kein Gyps vor; ein Product, welches sonst nie bei den Schwefelminen zu fehlen pflegt. Sie sind noch in beständigem Fortarbeiten. Bis zu diesen Minen drang

*) *O. Olafsens og B. Povelsens Reise igjennem Island.* Kjöbenhavn. 2 Bind. 4. 1772. — *Ole Henchels Underretninger om de islandsche Svovlminer og Svovl-Raffinaderier.* 1780. 4. Hooker. S. 192—204.

1724 ein Lavastrom von dem *Krabla* aus. In den Höhlen dieser Lava fand *Ole Henchel* noch 1776 eine bedeutende Menge Glaubersalz. Vier Meilen südlich von dem *Hlider-Namer*, nach der Wüste oder dem *Öravfiaeld* hin, liegen die *Fremre-Namer*, oben auf Bergen, die, so wie die ganze Gegend, vulkanischen Ursprungs sind. Da wo die Minen sind, bestehen die Berge aus Gyps und aus verschiedenen Thonarten mit Schwefelkies. Die Minen sind zum Theile todte, aus welchen in früheren Zeiten sehr viel Schwefel nach *Husavig* abgeführt worden, zum Theile sind sie noch in Thätigkeit. Diese arbeiten sehr schnell, und wird in einem Jahre auch aller Schwefel herausgenommen, so findet sich im nächsten schon wieder eine Lage von 1 bis 2 Zoll. Die Erde ist hier immer sehr feucht. Bei den todten Minen in diesem Bezirke findet sich ein rother, harter, in porösen Massen vorkommender Bolus, in dessen Höhlungen Kalk ist, der unter den Fingern gelatinös erscheint. In der ganzen Gegend, die bis zu den nicht sehr entfernten *Odaada-Hraun* überall aus Lava besteht, sieht man Dämpfe durch die obere Erdrinde hervorkommen. Bei diesen Schwefelminen wurde schon in früherer Zeit eine Raffinerie angelegt, und der Ertrag derselben ist nicht ganz unbedeutend, obgleich in den letzteren Decennien in Abnahme. Von 1764 bis 1786 wurden im Durchschnitte von *Husavig* 484 Centner, von 1786 bis 1806 aber nur 221¾ Centner raffinirten Schwefels ausgeführt. Vor der furchtbaren Eruption des *Krabla*, *Leyrknukr* u. s. w., die von 1724 bis 1730 anhielt, waren um diesen Bergen und in denselben die schönsten Schwefelminen. *Olafsen* *), *Ole Henchel***) und *Henderson* ***) halten dieselben für die Ursache jener verheerenden Ausbrüche, wenigstens glauben sie, dass sie der Feuermasse Nahrung gaben".

Angenommen, dass diese Schwefelablagerungen dem

*) A. a. O. S. 721—725.

**) *Historia eccles. Island.* T. II. S. 15.

***) *Island; or the Journ. of a residence in that Island, during the years* 1814 *and* 1815 B. I. S. 165—169.

Schwefelwasserstoff ihre Enstehung einzig und allein verdanken: so würden die durchschnittlich während der Jahre 1764—1786 jährlich gewonnenen 22 Cntr. Schwefels eine Entwickelung von 23,45 Centner Schwefelwasserstoffgas voraussetzen. Diess wäre dem Volum nach nur $\frac{1}{78}$ von der Menge Kohlensäuregases, welche die oben (S. 150.) angeführte Gasquelle in den Umgebungen des *Laacher See's* liefert. Berücksichtigt man indess, dass gewiss ein grosser Theil des exhalirten Schwefelwasserstoffgases zur Bildung des Gypses verwandt worden, und wahrscheinlich der grösste Theil desselben unzersetzt entwichen ist: so dürfen wir wohl eine Schwefelwasserstoffgas-Exhalation zur Bildung der *Fremre-Namer* voraussetzen, die eben so bedeutend, wenn nicht noch bedeutender, als die eben erwähnte Kohlensäuregas-Exhalation ist. Andere Verhältnisse finden natürlich Statt, wenn die in Rede stehende Schwefelablagerung gleichzeitigen Strömen von Schwefelwasserstoffgas und Schwefeligesäuregas ihre Enstehung verdanken sollte.

Dass überhaupt der Schwefel bei den vulkanischen Eruptionen auf *Island* eine grosse Rolle spiele, zeigt das so häufige Vorkommen desselben in den vulkanischen Producten. So findet man auf dem *Hekla* vielen gediegenen Schwefel noch während seiner Eruptionen*). Die Gegend um den *Krabla* hat viele Aehnlichkeit mit der der Solfatara beim *Vesuv*: überall kleine Brunnen ähnliche Oeffnungen, aus denen in dicken Dämpfen sauer riechende Mofetten aufsteigen; hier und da todte Schwefelminen und brennende Schwefelpfuhle, unter denen sich einer im Krater des *Krabla* selbst auszeichnet, der etwa 700 Fuss unter dem Gipfel des Berges liegt, und einen Umkreis von 300 Fuss hat. In der Mitte dieses, mit einem schwarzen stinkenden Schlamm angefüllten, Schwefelpfuhls ist eine Oeffnung, aus der sich, oft unter donnerähnlichem Getöse, eine dicke Säule dieses Schlammes bis zu einer Höhe von 30 Fuss er-

*) *Garlieb* a. a. O. S. 27. 29 u. 32.

hebt. Auch unter den Auswürflingen dieses Berges findet sich Schwefel*). Ebenso unter denen des *Layr Hnukur*, der Schwefel, Mofetten und viele warme Quellen mit brennenden Schwefelpfuhlen enthält, welche besonders nach den Eruptionen zum Vorschein kommen**). 1725 spaltete sich die bis dahin fruchtbare Ebene *Hithoël* an mehreren Stellen, und Lavaströme und schwefelige Rauchwolken drangen hervor***). Nach der Eruption des *Kattegiaa-Jökuls* 1755 waren alle benachbarte Quellen und Brunnen so mit Asche, Schwefel u. s. w. angefüllt, dass das Wasser nicht zu gebrauchen war****). Der *Skaptaar-Jökul* warf 1783 Lava und Thonschiefer, mit vielen Schwefelkiespuncten durchwirkt, in bedeutenden Massen aus†). Endlich kam auch während eines heftigen Erdbebens im südöstlichen Theile der Insel 1338, aus den dadurch gebildeten Spalten, ein milchweisses, nach Schwefel und Salpeter (?) schmeckendes Wasser hervor ††), und mehrere der dortigen heissen Quellen setzen theils Schwefel ab, theils exhaliren sie Schwefelwasserstoffgas†††). So befinden sich 200 Fuss über dem Becken des *Geysers* mehrere Bassins mit kochendem Schlamme, wovon einige Schwefel, andere Alaun (?) absetzen††††); im Thale nördlich von *Krisuvik*, wo die Schwefelminen sind, findet man unzählige kleine Sprudelquellen, deren Wasser gewöhnlich schmutzig gelb oder milchweiss gefärbt ist, und einen durchdringenden Geruch nach Schwefelwasserstoff hat; ebenso kommen zwei Meilen von *Reikiavik* heisse Quellen aus einem Bache hervor, deren Wasser, und selbst

*) *Henderson* a. a. O. Bd. I. S. 173—176 und *Garlieb* S. 44 u. 45.

**) *Garlieb.* S. 46 u. 47.

***) Ebend. S. 48.

****) Ebend. S. 63.

†) Ebend. S. 69 u. 70.

††) Ebend. S. 74.

†††) Ebend. S. 94.

††††) Ebend. S. 86.

die rund umher wachsenden Vegetabilien, einen unverkennbaren Geruch und Geschmack nach Schwefel haben*).

Aus dieser Zusammenstellung von Thatsachen, (deren Zahl ich noch vermehren könnte, wenn ich nicht fürchten müsste, die Geduld der Leser dieser Zeitschrift zu ermüden, wesshalb ich sie als Nachtrag dem 3. Abschnitte vorbehalte) ergiebt sich zur Genüge, dass bei weitem das meiste Vorkommen des Schwefels auf unserer Erde vulkanischen Wirkungen zugeschrieben werden müsse, und dass höchst wahrscheinlich theils Schwefelwasserstoffgas-Entwickelungen allein, theils diese zugleich mit Schwefeligesäuregas-Entwickelungen, die Abscheidung des Schwefels näher der Erdoberfläche bewirkt haben. Mit gutem Grunde können wir daher vermuthen, dass auch da, wo sonstige vulkanische Wirkungen fehlen, Schwefel aber auftritt, wie namentlich in den Flötz- und Tertiär-Gebilden, dennoch unter den Sediment-Gebilden Processe stattfinden, die wenigstens als letzte Zeichen einer unterirdischen vulkanischen Thätigkeit betrachtet werden müssen. Und so dürften wir also wohl den Satz so weit verallgemeinen, dass der Schwefel überhaupt entweder als unmittelbares, oder wenigstens als entfernteres Erzeugniss vulkanischer Wirkungen betrachtet werden müsse. Soferne wir von der unmittelbaren Sublimation des Schwefels aus den Tiefen der Erde (aus dem Urgebirge), welche wir in einzelnen Fällen keineswegs in Abrede stellen wollen, abstrahiren: so wären daher der Sauerstoff und der Wasserstoff, und vorzüglich der letztere die Vehikel, welche den Schwefel aus den grössten Tiefen fördern.

Ich kann diese Betrachtungen nicht schliessen, ohne wenigstens vorläufig einen Blick auf die Umgebungen meines Wohnortes nämlich auf das *Siebengebirge*, den *Laacher See* und die *vulkanische Eifel* zu werfen. Wenn auch das eigentliche *Siebengebirge* keine erloschenen Krater und überhaupt nichts zeigt, was entfernt auf wirkliche vulkanische Eruptionen schliessen liesse, sondern dasselbe blos

*) Ebend. S. 89 u. 90.

als empor gehobene vulkanische Massen erscheint: so finden wir doch gleich dem *Siebengebirge* gegenüber, auf der linken *Rheinseite*, eine Meile von *Bonn*, einen unverkennbaren erloschenen Krater mit Laven, Schlacken u. s. w. Wenn ferner die vielen, den *Laacher See* umgebenden, Kegel von Basalt, Klingstein u. s. w. mit ihren vielen Laven, Schlacken, Bimssteinen, Rapilli's u. s. w., in denen sich wirklich hier und da kraterähnliche Vertiefungen vorfinden, welche auch von mehreren Geognosten bestimmt für erloschene Krater gehalten werden, keine eigentliche Feuerberge waren, sondern blos empor gehobene Massen sind: so dürfte man doch schwerlich den *Laacher - See* selbst für etwas anderes, als für einen grossen, erloschenen, nunmehr mit Wasser erfüllten Krater halten. An eigentlichen vulkanischen Ausbrüchen ist um so weniger zu zweifeln, als die ungeheuren Trassmassen, welche mehrere Thäler in den Abhängen des *Laacher See's* ausfüllen, die bedeutenden Lager von vulkanischer Asche rings um den See in ziemlich weiter Erstreckung, selbst bis an die *Mosel* hin, die mächtigen Mühlensteinlava-Ablagerungen bei *Niedermendig* und *Mayen*, endlich die auf der ganzen Fläche zwischen *Andernach* und *Coblenz* selbst bis auf das rechte *Rheinufer* verbreitete Bedeckung von Bimsstein-Gerölle und Bimsstein-Conglomerat, die augenscheinlichsten Zeichen mächtiger vormaliger vulkanischer Eruptionen sind. Und wie könnte man vollends an eigentlichen vulkanischen Ausbrüchen zweifeln, wenn man den *Mosenberg* mit seinen schönen Kratern*), den vulkanischen Berg bei *Gerolstein* **) in der *Eifel* und mehrere andere Puncte daselbst besucht? Ueberall Krater und Lavaströme! —

Ungeachtet dessen habe ich, besonders in dem vulkanischen Gebiete des *Laacher See*'s, das mir durch sehr häufige Bereisungen näher bekannt ist, als die *Eifel*, nirgends Spuren einer ehemaligen *Solfatara* gefunden. In

---

*) S. die Beschreibung desselben in *Nöggerath, die Gebirge in Rheinland-Westphalen* Bd. I. S. 79 ff.

**) Ebend. S. 92 ff.

keinem vulkanischen Producte trifft man auch die geringsten Spuren von Schwefel an. Was aber mehr als dieses für das höchst beschränkte Auftreten von Schwefel bei den vormaligen vulkanischen Ausbrüchen in diesen Gegenden zu sprechen scheint, ist, dass Schwefelsäure in den vielen, den *Laacher See* umgebenden, Mineralquellen ein sehr untergeordneter Bestandtheil ist, und dass Schwefelwasserstoff gänzlich fehlt. Ja es zeigt sich hier das auffallende Verhalten, *dass der Schwefelsäure-Gehalt der Mineralquellen an der östlichen und nördlichen Seite des Laacher See's ziemlich nahe im Verhältnisse mit der Entfernung von demselben zunimmt, und in der am weitesten davon entfernten Roisdorfer Mineralquelle sein Maximum erreicht* *). Also in dieser Mineralquelle, welche 8—9

*) Es dürfte nicht uninteresant seyn, hier einen kurzen Auszug aus meinen seit 7 Jahren angestellten Analysen der Mineralquellen des *Lacher See*'s zu geben. Ich ordne hier die Mineralquellen nach ihren Entfernungen vom *Laacher See.*

	1000 Th. Mineralwasser enthalten wasserfreie Schwefelsäure
Wasser des *Laacher See's*	0,0538
Mineralquelle unmittelbar am See	0,0897
Mineralquelle zu *Wehr*	0,1056
Glucksbor bei *Glees*	0,2194
Mineralquellen im Thale von *Glees* nach *Burgbrohl*	0,1495
	0,1331
Mineralquellen bei *Burgbrohl*	0,1158
	0,1666
	0,5859
Mineralquelle bei *Wassenach*	0,5519
Mineralquelle bei *Bell*	0,7174
Mineralquelle bei *Unterzissen*	0,4045
Mineralquelle bei *Weiler*	0,1206
Mineralquelle beim Kloster *Tönnisstein*	0,3110
Mineralquelle im *Fehlenbor*	0,4394
Mineralquelle bei *Tönnisstein* v. J. 1827	0,8716
Mineralquelle bei „ „ „ 1831	0,6387
Heilbronn	1,7185
Mineralquellen bei *Heppingen*	1,3576
	1,7871
Roisdorfer Mineralquelle	2,6903

Stunden vom *Laacher-See* und selbst von dem *Siebengebirge*, als dem nächsten vulkanischen Gebirge, 2—3 Stunden entfernten, am Fusse des sich von *Godesberg* bis nach *Bergheim* erstreckenden tertiären Braunkohlengebirges liegt, in dieser Mineralquelle findet sich der bedeutendeste Gehalt an Schwefelsäure, und in deren Nähe trifft man auch, wie oben angeführt wurde, Schwefel-Ablagerungen an. Endlich in den, in gerader Richtung, zweimal so weit wie *Roisdorf* vom *Laacher See* entfernten, Schwefelquellen von *Aachen* und *Burtscheid* finden wir nach *Monheim's* Analysen 1,5535 bis 2,5384 Theile Schwefelsäure in 10000 Theile Wasser, und ausserdem Schwefelnatrium und Schwefelwasserstoffgas. *Aachen* und *Burtscheid* kann man daher gewissermassen als die einzige grosse unterirdische *Solfatara* im ganzen vulkanischen Gebiete des *Laacher See's*, der *Eifel*, des *Siebengebirgs* u. s. w. ansehen.

Fast entgegengesetzt verhält sich aber der Schwefelsäure-Gehalt der an der südlichen Seite des *Laacher See's* zwischen ihm und der *Mosel* entspringenden Mineralquellen. In diesen finden wir im Durchschnitte denselben geringen Schwefelsäure-Gehalt, wie im Wasser des *Laacher See's* selbst, eine Ausnahme macht jedoch eine Mineralquelle zu *Kärlich*, zwischen *Andernach* und *Coblenz*, in dem mit Bimsstein-Gerölle bedeckten *Rheinthal*, und eine bei *Cobern*, hoch im Thonschiefergebirg, entfernt von vulkanischen Gesteinen entspringende Mineralquelle. Endlich jenseits der *Mosel* am Fusse des *Hundsrücks*, und auf diesem Gebirge selbst, verschwindet die Schwefelsäure fast ganz*).

Der *Heilbronn* bei der *Schweppenburg* ist die entfernteste und letzte der zum *Laacher See*-Gebiete gehörigen Mineralquellen. Die *Heppinger* Mineralquellen liegen schon 3 Stunden weiter entfernt rheinabwärts, und zwischen ihnen und jenem ziehen sich drei tief eingeschnittene Queerthäler herab, zwischen welchen, mit äusserst wenigen Ausnahmen, fast nur das Thonschiefer- und Grauwacken-Gebirg auftritt. Die *Heppinger* Mineralquellen selbst liegen indess unmittelbar am Fusse der basaltischen *Landskrone*.

*) Ich theile auch hierüber auszugsweise aus meinen Analysen

Der *Laacher See* hat daher hinsichtlich der Bestandtheile seines Wassers nicht die entfernteste Aehnlichkeit

---

die Resultate mit, indem ich ebenfalls die Mineralquellen nach ihren Entfernungen vom *Laacher See* ordne.

	10000 Th. Mineralwasser enthalten wasserfreie Schwefelsäure
Mineralquelle zu *Kärlich*	1,6070
Kärlicher Waldbrunnen	0,0584
Mineralquelle zu *Bassenheim* . . .	0,0938
Mineralquellen bei *Cobern* an der *Mosel*	0,0989
	0,1347
	0,6320
Mineralquelle bei *Winningen* jenseits der *Mosel*	0,0425
Mineralquelle zu *Lamscheid* . . .	0,0216

Von den vielen Mineralquellen in der Eifel habe ich bis jetzt nur eine einzige, die zu *Biresborn* an der *Kyll*, am Fusse des oben schon erwähnten ausgezeichneten erloschenen Vulkans bei *Gerolstein*, analysirt. Dieses Mineralwasser hält neben der bedeutenden Menge von 20,6093 Theile kohlensauren Natrons nur 1,7927 Theile schwefelsaures Natron in 10000 Theilen Wasser, in welchem letztern 1,0085 Theile Schwefelsäure enthalten sind.

Früher habe ich eine der vielen Mineralquellen im *Dreiser-Weiher*, bei dem Dorfe *Dreis*, quantitativ geprüft, und durch Chlorbaryum gar keine Reaction wahrgenommen. (Vgl. meine „*vulkanischen Mineralquellen*" S. 164.) Dieser Weiher, der seit einigen Decennien abgegraben und in eine Wiese umgeschaffen ist, gehört nach *Nöggerath* unstreitig zu den vulkanischen See'n dieser Gegend, den sogenannten *Maaren*; denn so wie diese bildet er eine kesselförmige Vertiefung, und ist in ähnlicher Art von einem Gebirgswalle (dem sogenannten *Maarberge* der eigentlichen See'n) fast rund um eingeschlossen. Nur das Thal, worin *Dreis* liegt, führt an der südwestlichen Seite in den Weiher; auch ist er an der andern nordwestlichen Seite ebenfalls durch ein enges, weniger tief eingeschnittenes Thal geöffnet. Der Gebirgswall besteht aus vulkanischem Sande, der im Wesentlichen mit jenem der übrigen See'n übereinstimmt. Ausserhalb des Gebirgswalles vom Weiher reihen sich, in ziemlich gleichen Abständen von einander, rund um denselben mehrere der höchsten Berge der *Eifel*, die offenbar ihre Entstehung mächtigen vulkanischen Ausbrüchen zu verdanken haben.

mit jenen Kraterseen auf *Iava*, *America* u. s. w., die sich durch einen bedeutenden Gehalt an freier Schwefelsäure u. s. w., eine Folge der Wirkung der Solfataren, auszeichnen. Ueberhaupt deutet der äusserst geringe Gehalt des Seewassers an fixen Bestandtheilen (nur 2,4033 in 10000) darauf hin, dass in der Länge der Zeit die in Wasser und in Kohlensäure auflöslichen, oder durch sie zersetzbaren Substanzen grösstentheils weggeführt worden sind, und dass die letzten Spuren der vulkanischen Thätigkeit blos noch in den Kohlensäure-Entwickelungen sich äussern, welche man, besonders am südlichen Ufer, weit verbreitet im See bemerkt.

Ich will es dahin gestellt seyn lassen, ob der Schwefel, welcher, wie wir aus dem Vorhergehenden zur Genüge ersehen haben, bei allen noch thätigen, oder nur halb erloschenen Vulkanen eine so wichtige Rolle spielt, selbst zu der Zeit, wo die vulkanischen Wirkungen des *Laacher See*-Gebietes noch in voller Thätigkeit waren, im untergeordneten Verhältniss auftrat, oder ob der im vulkanischen Heerde vorräthige Schwefel durch die Eruption nach Aussen geführt worden ist. Die letztere Annahme würde wenigstens die Zunahme des Schwefelsäure-Gehaltes der Mineralquelle mit ihrer Entfernung vom *Laacher See*, und dem nicht unbedeutenden Schwefelsäure-Gehalt (8,7 Proc.)

Aus dieser Beschreibung ersieht man, dass der *Dreiser-Weiher* ganz in die Kategorie des *Laacher See's* gehört und daher höchst wahrscheinlich, wie dieser, ein ehemaliger Kratersee ist. Wenn nun eine Mineralquelle in einem ehemaligen Krater keine Schwefelsäure zeigt: so gilt von den vormaligen vulkanischen Wirkungen desselben das nämliche, was ich oben von dem *Laacher See* bemerkt habe. Und da auch die, übrigens an fixen Bestandtheilen sehr reiche, *Biresborner* Mineralquelle verhältnissmässig nur wenig Schwefelsäure enthält: so gilt wahrscheinlich von den erloschenen *Eifler* Vulkanen, in Beziehung auf das beschränkte Auftreten von Schwefel bei den vulkanischen Ausbrüchen der Vorzeit, überhaupt dasselbe, was wir bei der vulkanischen Gruppe des *Laacher See's* so deutlich gesehen haben.

dem von mir untersuchten Salze, welches aus dem Trass im *Brohlthal* efflorescirt*), erklären.

Zum Beschluss erlaube ich mir noch einige Bemerkungen über Entstehung der Schwefelquellen, die sich aus dem Vorhergehenden gleichsam von selbst ergeben.

Gehen wir aus von der zufälligen Bildung von Schwefelwasserstoff in Mineralquellen durch Zersetzung schwefelsaurer Salze durch organische Substanzen, die in Flaschen, oder in dem Quellenbecken, oder in den Abflusscanälen erfolgt: so scheint es sehr nahe zu liegen, die Entstehung der Schwefelquellen überhaupt aus schwefelsauren Salzen, welche in grösseren Tiefen in anhaltende Berührung mit Kohlenstoff-haltigen Körpern kamen, abzuleiten. Diese Ansicht wird gewiss sehr unterstützt durch die vorzugsweise in Schwefelquellen, in bedeutender Menge vorkommende, organische Substanz von thierischer Mischung (*Anglada's* Glairine oder *Longchamp's* Barègine). Eine Mineralquelle, welche eine solche organische Substanz enthält, muss auf ihrem Laufe mit organischen Ueberresten in Berührung getreten seyn, und selbst wenn sie aus dem Urgebirge kommt, kann ihr dieses Zusammentreffen nicht gefehlt haben, sey es auch, dass sie aus dem aufliegenden jüngern Gebirge diesen Bestandtheil entnommen und in das Urgebirg, in welchem sie sich noch mehr mit unorganischen Substanzen beladen, übergeführt hat. Nehmen wir nun einen langen unterirdischen Lauf eines, mit einer solchen organischen Substanz und mit schwefelsauren Salzen beladenen, Wassers an: so ist es nach den oben mitgetheilten Erfahrungen klar, dass sich nothwendig ein Schwefelwasser bilden müsse. Die entgegen tretende Schwierigkeit bei dieser angenommenen Bildungsart, dass eine längere Zeit fortdauernde gegenseitige Einwirkung beider Substanzen gedacht werden müsse, ehe eine Zersetzung der schwefelsauren Salze erfolgen könne, beseitigt sich durch die auf vielfältige Erscheinungen gegründete Erfahrung, dass Mineralquellen einen oft sehr langen, viele Meilen weiten un-

*) S. *die vulkanischen Mineralquellen* u. s. w. Bonn 1826. S. 242.

terirdischen Lauf haben, ehe sie zu Tage kommen*), und ausserdem steht auch der Annahme nichts entgegen, dass ein locales Ansammeln und längeres Verweilen des Wassers in Höhlen dieser gegenseitigen Einwirkung Zeit genug lassen kann, um diese Zersetzung bis auf einen gewissen Punct zu bringen. Diess ist nämlich das Merkwürdige, welches für diese Ansicht gar sehr spricht, dass, so viel mir bekannt ist, kein einziges Schwefelwasser existirt**), welches nicht schwefelsaure Salze, und zwar gegen die Schwefelverbindungen, oder gegen das Schwefelwasserstoffgas, in überwiegender Menge enthält. Zu Gunsten dieser Ansicht lässt sich auch anführen, dass nach *Monheim's* Analysen der *Burtscheider* Thermalquellen***) die beiden Schwefelquellen (die Trinkquelle und das Pockenbrünnchen) 3,3425 und 3,5893 Theile schwefelsaures Natron, dagegen die beiden nicht geschwefelten Thermalquellen (der Kochbrunnen und die heissesten aller *Burtscheider* Mineralquellen) 3,8405 und 4,5123 schwefelsaures Natron in 10000 Theile Wasser enthalten. Ist es nämlich nicht wahrscheinlich, dass der geringere Gehalt an schwefelsaurem Natron in jenen Schwefelquellen von einer theilweissen Zersetzung und Umwandlung in Schwefelnatrium und in Schwefelwasserstoff herrührt, während die nicht geschwefelten Quellen ihren vollen Gehalt an schwefelsaurem Natron behalten haben? — Die so nahe qualitative und quantitative Uebereinstimmung zwischen diesen vier Quellen, welche zwischen den beiden geschwefelten und den beiden nicht geschwefelten nicht grösser ist, als zwischen jenen und diesen,

---

*) Vgl. a. o. a. O. S. 115 zweite Note.

*) Durchläuft man unter anderen *Bley's Taschenbuch der vorzüglicheren Mineralquellen* (Leipzig 1831), so findet man nur vier Mineralwasser, welche — indess nur sehr schwache — Spuren von Schwefelwasserstoff und *keine* schwefelsauren Salze enthalten. Es mag seyn, dass die in diesen ursprünglich befindlich gewesene geringe Menge schwefelsaurer Salze gänzlich zersetzt worden ist, oder dass der Schwefelwasserstoff ein Product der Zersetzung organischer Stoffe ist.

**) A. o. a. O. S. 232 ff.

richt sehr dafür, dass alle vier Quellen einen gemein-
naftlichen Ursprung haben, und dass daher wahrschein-
h die geschwefelten erst im weitern Laufe sich bilden*).

Wenn meine Ansichten die richtigen sind, so müss-
ı stets bei der Bildung der Schwefelwasser aus schwefel-
uren Salzen zuerst Schwefelmetalle entstehen, die eine
eitere Zersetzung erleiden, um eine Entwickelung von
hwefelwasserstoffgas zu veranlassen. Das hiezu nöthige
gens finden wir in der Kohlensäure. Und diese brauchen
ir nicht erst durch andere Processe entstehen zu lassen,
ndern sie stellt sich als ein Product der Zersetzung der
hwefelsauren Salze durch Kohlenstoffhaltige Körper dar.

*) Auch die höhere Temperatur der nicht geschwefelten Quellen, welche die der geschwefelten bis auf 16° R. übersteigt, liesse sich aus einem längern Verweilen des Thermalwassers in höheren Erdschichten, wodurch gleichzeitig Abkühlnng und Einwirken der organischen Substanz, welche in den nicht geschwefelten, wie in den geschwefelten, nahe in gleichem Verhältnisse vorkommt, auf das schwefelsaure Natron erfolgen müsste, erklären. — Herr Dr. *Monheim* (a. a. O. S. 242 u. 269) ist indess gerade der entgegengesetzten Ansicht, dass nämlich die nicht geschwefelten Thermalquellen in der Tiefe wohl auch Schwefelquellen gewesen seyn mögen, die nur durch Einwirkung des Sauerstoffs der, diese Thermalquellen ununterbrochen durchziehenden, starken Strömen von athmosphärischer Luft, vielleicht sogar kurz vor ihrem Zutagekommen, ihre Schwefelnatur verloren haben. — Sollte nicht durch Vergleichung der Stickgas-Quantitäten mit den Mengen Wassers der geschwefelten und der nicht geschwefelten Quellen die Sache der Entscheidung näher gelegt werden können? Da die Mengen des Schwefelnatriums und des Schwefelwasserstoffes bekannt sind: so liesse sich im Voraus berechnen, wie viel zu deren Oxydation Sauerstoff verbraucht worden und wie viel mehr mithin Stickgas in den nicht geschwefelten Quellen vorhanden seyn müsste. Vielleicht entschliesst sich Dr. *Monheim*, seinen vielen Verdiensten in Beziehung auf die nähere wissenschaftliche Begründung der so berühmten *Aachener* und *Burtscheider* Mineralquellen auch dieses neue Verdienst, die nähere Ausmittelung des Verhältnisses, in dem die geschwefelten zu den nicht geschwefelten Quellen *Burtscheids* stehen, anzureihen.

So treten also an die Stelle der schwefelsauren Salze kohlensaure Salze, wenn die Schwefelmetalle durch die Kohlensäure ganz zersetzt worden sind, und diess scheint häufiger der Fall zu seyn, denn die Gegenwart von Schwefellebern in den Schwefelwassern scheint seltener zu seyn, obgleich man in dieser Beziehung nicht allen Analysen Zutrauen schenken kann. Uebrigens scheint Gyps und vielleicht auch Bittersalz viel häufiger das Material zu Schwefelwassern zu liefern, als schwefelsaures Natron, indem kohlensaures Natron in ihnen selten, viel häufiger hingegen kohlensaure Kalk- und Talkerde neben noch unzersetztem Gyps und Bittersalz vorkommen. Diesem entspricht auch der reiche Gehalt an Schwefelwasserstoff der in der Nähe von Steinkohlenflötzen entspringenden gypshaltigen Quellen *).

Unter welchen Bedingungen Schwefelcalcium durch Kohlensäure verzetzt werden kann, darüber haben uns die oben angeführten Versuche *Döbereiner's* und *Henry's* belehrt. Sofern nun in grösseren Tiefen die Zersetzung der schwefelsauren Salze erfolgt, so werden die dort entstehenden Ströme von Kohlensäuregas in den empor steigenden Mineralquellen die gebildeten Schwefellebern zersetzen, und in den oberen Tiefen die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas veranlassen.

Ich bin übrigens weit entfernt, behaupten zu wollen, dass *alle* Schwefelquellen auf die angezeigte Weise entstehen; gewiss erreicht die Natur häufig denselben Zweck auf sehr verschiedenen Wegen. Schwefelquellen, welche sich unmittelbar aus den Exhalationen einer *Solfatara* bilden, brauchen natürlich keine schwefelsauren Salze zu zersetzen. Dass indess die Erscheinungen einer *Solfatara* selbst vielleicht ebenfalls von einer Zersetzung schwefelsaurer Salze durch kohlenstoff-haltige Materien herrühren, habe ich oben wahrscheinlich zu machen gesucht. So viel ist ge-

*) *Du Menil* a. a. O. S. 6. — Auch nach *Schenk's* Beobachtunist es sehr wahrscheinlich, dass die Schwefelquellen zu *Baden* bei *Wien* ihren Ursprung in einem benachbarten Steinkohlenflötze nehmen. A. o. a. O. S. 47 ff.

wiss, dass in der Natur sehr häufig Umbildungen der schwefelsauren Salze in Schwefelmetalle und umgekehrt erfolgen. Ich erinnere nur, dass die angenommene Bildung der schwefelsauren Salze in den Mineralquellen, durch Oxydation der Schwefelmetalle auf Kosten der atmosphärischen Luft in den unterirdischen Wegen der Mineralwasser, Stickgas-Entwickelungen voraussetzen, und fürchte sehr, dass die geringe Menge Stickgas, welche so häufig in Schwefelquellen gefunden wird, oder sich vielmehr aus denselben entwickelt, hierzu nicht hinreicht.

Die eigenthümliche Natur der organischen Materie in den Schwefelquellen erklärt sich ziemlich genügend aus der Annahme einer gegenseitigen Einwirkung Kohlenstoffhaltiger Körper auf schwefelsaure Salze, indem man sie nicht als so geartet präexistirend anzunehmen braucht, sondern sie erst durch theilweise Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenstoffes durch den Sauerstoff in den schwefelsauren Salzen entstehen lässt.

Metalle und deren Verbindungen.

1. *Ueber das Kupfer,*

von

Dr. *C. J. B. Karsten* *).

Nächst dem Eisen ist das Kupfer das unentbehrlichste Metall für die menschliche Gesellschaft. Die grosse Festigkeit (Zähigkeit) desselben, sein hoher Grad von Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit, verbunden mit einem Grade von Härte, wodurch es der Abnutzung widersteht, ohne sich mit grossen Schwierigkeiten bearbeiten zu lassen, ferner die Eigenschaft des Kupfers, den Einwirkungen der feuchten Luft und der mehrsten Säuren kräftigen Widerstand zu

*) Aus dessen *System der Metallurgie.* B. V. S. 231—276.

leisten und die Schmelzbarkeit desselben in einer Temperatur, welche ein Schmelzen des Kupfers bei den gewöhnlichen häuslichen und technischen Anwendungen nicht befürchten lässt, ohne so hoch zu seyn, dass sie sich bei der Bearbeitung des Metalles nicht ohne grosse Schwierigkeit noch hervorbringen liesse, machen das Kupfer zu so vielen Anwendungen geschickt, dass es schwerlich in dem Grade, wie es besonders in dem letzten Jahrhundert geschehen ist, durch das Eisen verdrängt und ersetzt worden wäre, wenn das Kupfer nicht zu den seltener vorkommenden und daher zu den theureren Metallen gehörte.

Der Einfluss, welchen Minima von beigemischten oder auch nur beigemengten Substanzen auf die Festigkeit eines Metalls äussern, wird nur dann erst empfunden, wenn man bei der Verarbeitung des Metalls in den Fall kommt, den höchsten Grad der Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit, dessen das ganz reine Metall fähig ist, in Anspruch zu nehmen. Das Eisen bietet uns das Beispiel von einem Metalle dar, welches in einem ganz reinen Zustande vielleicht niemals verarbeitet wird. Daher die ausserordentlich grosse Verschiedenheit in dem physikalischen Verhalten der verschiedenen Eisenarten, in der gewöhnlichen sowohl, als in den erhöheten Temperaturen. Kaltbrüchiges und rothbrüchiges Eisen sind nur ganz allgemeine Bezeichnungen für die verminderte Festigkeit des Eisens in der gewöhnlichen, oder in einer erhöheten Temperatur. Diese Benennungen drücken nur aus, dass das Eisen entweder in dieser oder in jener Temperatur einen bedeutend geringern Grad von Festigkeit besitzt, als dem gewöhnlichen guten Eisen überhaupt zukommt: allein sie schliessen keinesweges die Behauptung in sich, dass das kaltbrüchige Eisen nicht auch in der erhöheten, oder das rothbrüchige in der gewöhnlichen Temperatur einen geringern Grad von Festigkeit besitzt, als sich von einem mit fremden Beimischungen weniger verunreinigten Eisen erwarten lässt. Noch ist unsere Kenntniss von der Art und von der Menge der fremdartigen Beimischungen, durch welche das physikali-

sche Verhalten des Eisens in einem oft auffallend hohen Grade verändert wird, höchst beschränkt; auch sind der niederige Preis des Eisens und die allgemeine Anwendbarkeit desselben zu den verschiedenartigsten Zwecken, wobei selbst das mürbe und fehlerhafte Eisen noch immer seine Anwendung finden kann, ein Hinderniss gewesen, die Art der fremdartigen Beimischungen (wenigstens in vielen Fällen) näher zu erforschen, und die Mittel aufzusuchen, durch welche es davon befreit, zu reinem Eisen, dem der möglichst grösste Grad der Festigkeit in allen Temperaturen zukommt, umgeändert werden kann. Glanz, Farbe und Textur des Eisens werden durch sehr geringe Beimischungen von fremden Körpern sehr verändert, und durch viele Uebung gelangt man leicht dahin, aus jenen äusseren Kennzeichen die Festigkeit und Härte mit ziemlicher Zuverlässigkeit zu beurtheilen, ohne dass man sich Rechenschaft darüber geben kann, welche Art der Beimischung das Urtheil über das physikalische Verhalten des Eisens geleitet hat. Wie mit dem Eisen, so verhält es sich auch mit allen anderen Metallen, wenn man von dem höchsten Grade der Zähigkeit, Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit, dessen das Metall fähig ist, Gebrauch machen will. In einem fast noch höheren Grade, wie bei dem Eisen, zeigt sich der Einfluss der im Minimo dem Kupfer beigemischten oder beigemengten Körper bei diesem Metalle. Auch bei dem Kupfer können Glanz, Farbe und Textur ein Anhalten zur Beurtheilung der Festigkeit dieses Metalls geben; allein wir wissen nur erst von sehr wenigen Körpern, wie sie die physikalischen Eigenschaften des Kupfers modificiren, und dass sie seine Festigkeit in verschiedenen Graden der Temperatur nicht immer auf gleiche Weise vermindern.

Kupfer, welches von fremden Beimischungen so völlig frei ist, dass es fast als ein chemisch reines Metall betrachtet werden kann, besitzt in allen Temperaturen, bis zur Schmelzhitze, den höchsten Grad der Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit. Auch leistet es beim Zerreissen und Zerbrechen den grössten Widerstand, ist aber weicher als man-

ches unreine Kupfer, und würde daher nur in dem einzigen — wohl sehr selten vorkommenden — Falle dem unreinen Kupfer in der Anwendbarkeit nachstehen müssen, wenn es dem senkrecht wirkenden Drucke schwerer Lasten zu widerstehen hat, oder wenn es zum Tragen von Lasten bestimmt ist, welche das Metall zusammen zu drücken streben. So wie alle Eisenarten, wegen des Mangels an zureichender Festigkeit, zu vielen Anwendungen, besonders zu Bolzen, welche dem Zerreissen oder dem Zerbrechen widerstehen sollen, so wie zu Blechen und zu Drähten, deren Anfertigung einen hohen Grad von Geschmeidigkeit und von Dehnbarkeit voraussetzt, gar nicht oder nur sehr wenig geeignet sind: eben so, und in einem noch höheren Grade, zeigt sich die Unanwendbarkeit des unreinen Kupfers zu den genannten Zwecken. Noch auffallender, wie bei dem Eisen, giebt sich der Einfluss des verschiedenen Grades der Festigkeit des Kupfers bei der Verarbeitung desselben zu Drähten und zu Blechen zu erkennen. Es ist nicht genügend, dass das Kupfer in allen Graden der Temperatur eine hinreichende Festigkeit besitzt, um weder zu zerreissen, noch Kantenbrüche zu erhalten, wenn es zu den feinsten Drähten ausgezogen und zu den dünnsten Blechen ausgebreitet wird; sondern man verlangt häufig auch, dass sich die durch das Ausstrecken des Metalls entstehende Härte und Sprödigkeit, welche das Fabrikat zu der weiteren Verarbeitung unanwendbar machen würden, durch Erhitzen in einem sehr niedrigen Grade der Temperatur wieder heben lassen. Eine solche Eigenschaft muss vorzüglich alles dasjenige Kupfer besitzen, welches mit Silber, ganz besonders aber dasjenige, welches mit Gold plattirt werden soll. Wenn nämlich ein hoher Grad der Temperatur erforderlich ist, um die durch die Bearbeitung des Kupfers entstehende Härte und Sprödigkeit wieder aufzuheben, so wird die Plattirung unansehnlich, weil sich das zum Plattiren angewandte Metall in der höhern Temperatur schon mit dem Kupfer vereinigt. Bei Plattirungen mit Gold, dessen Farbe weniger als die des Silbers von der Farbe des Kupfers verschieden ist, kann daher nur das reinste

geschmeidigste und dehnbarste Kupfer genommen werden, welches die durch die Bearbeitung erhaltene Sprödigkeit schon in einer sehr niederigen Temperatur vollständig wieder verliert. Diese Temperatur stimmt etwa mit derjenigen überein, bei welcher reines Zinn zu schmelzen anfängt. Kupfer, welches einen so hohen Grad von Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit besitzt, dass es zu den feinsten Arbeiten angewandt werden kann, und sich austiefen lässt, ohne die mindesten Kantenbrüche zu erhalten, würde daher noch nicht für hinreichend geschmeidig für mit Gold plattirte Arbeiten zu halten seyn, wenn es nicht zugleich die Eigenschaft besitzt, die durch die Bearbeitung unter den Walzen und Hämmern erlangte Sprödigkeit in der Schmelzhitze des Zinnes vollständig wieder zu verlieren. Diese Eigenschaft des Kupfers setzt den höchsten Grad der Festigkeit voraus, die dem ganz reinen Metalle zukommt. Andere Kupferarten sind zu gröberen Arbeiten und zu gewöhnlichen starken noch recht gut zu gebrauchen, weil sie sich in der braunrothen Glühhitze und in der gewöhnlichen Temperatur noch verarbeiten lassen, ohne bedeutende Kantenrisse zu erhalten; aber sie besitzen nicht mehr hinreichende Festigkeit zu feineren Arbeiten, und lassen sich nicht mehr ausstanzen oder austiefen. Noch andere Kupferarten zeigen eine so geringe Festigkeit, dass sie nur zu den gröbsten Arbeiten angewandt werden können, weil sie bei einer weiter fortgesetzten Bearbeitung, sowohl in der gewöhnlichen, als in der erhöheten Temperatur, Risse erhalten, und das Biegen nicht mehr vertragen würden.

Man kennt bis jetzt noch keinen Körper, welcher in geringer Quantität, dem Kupfer beigemischt, diesem Metall eine grössere Festigkeit ertheilte, als dem vollkommen reinen Kupfer zukommt. Aber die Verminderung der Festigkeit durch die fremdartigen Beimischungen zeigt sich nicht in allen Temperaturen in einem gleich hohen Grade. Man kann daher, wie bei dem Eisen, auch bei dem Kupfer roth- und kaltbrüchiges unterscheiden, allein man

darf mit dieser ganz allgemeinen Bezeichnung des Verhaltens des Kupfers nicht den Begriff verbinden, dass das kaltbrüchige Kupfer in der gewöhnlichen Temperatur denselben Grad der Festigkeit besitze, der dem reinen Metall in allen Temperaturen zukommt. Jene Benennungen sagen nichts weiter aus, als dass sich die Festigkeit des Kupfers in der gewöhnlichen oder in der erhöheten Temperatur vorzugsweise vermindert zeigt. Alle Körper, von denen man bis jetzt sehr geringe Quantitäten in Verbindung mit dem Kupfer angetroffen hat, machen dasselbe rothbrüchig, d. h. sie vermindern die Festigkeit desselben in den erhöheten Temperaturen in einem höhern Grad, als in der gewöhnlichen Temperatur. Von diesem Verhalten macht allein das dem Kupfer beigemengte Kupferoxydul eine Ausnahme, indem das Kupfer dadurch kaltbrüchig wird, d. h. seine Festigkeit in der gewöhnlichen Temperatur in einem höhern Grad einbüsst, als in erhöheten Hitzgraden.

In dem Zustand, in welchem des Kupfer durch den Schmelzprocess aus seinen Erzen gewöhnlich dargestellt wird, ist es noch mit anderen Metallen, vorzüglich mit Eisen, Antimon, Arsenik, Zinn, nächstdem aber auch mit Zink, und sehr häufig, fast gewöhnlich, noch mit Schwefel verunreinigt. In diesem Zustande besitzt es in allen Temperaturen einen so geringen Grad von Festigkeit, dass es unter den Hämmern und Walzwerken nicht verarbeitet werden kann. Selbst zu Gusswaaren (zum Statuenguss) würde dieses unreine Kupfer nicht geeignet seyn, theils weil demselben die schöne Kupferfarbe abgeht, theils weil es der zerstörenden Einwirkung der atmosphärischen Luft nicht Widerstand leisten kann. Man nennt dieses, durch den Schmelzprocess dargestellte, unreine Kupfer *Rohkupfer* (*Schwarzkupfer*, *Gelfkupfer*). Das Rohkupfer ist nicht mit dem Roheisen zu vergleichen, welches eine bestimmte Verbindung von Eisen mit Kohle ist, die nur zufällig kleine Quantitäten von anderen Körpern beigemischt enthält, wogegen das Rohkupfer eine ganz unbestimmte und sehr verschiedene Verbindung des Kupfers mit anderen Körpern ist, deren

Zusammensetzung ganz von der Beschaffenheit der Erze und von dem Verfahren abhängt, welches man bei der Behandlung der Kupfererze anwendet. In gewissen Fällen kann das Rohkupfer allerdings auch ein Minimum von Kohle enthalten; allein es ist nicht der zufällige und von dem Schmelzprocess abhängige Kohlegehalt des Kupfers, sondern die Beimischung von anderen Körpern, wodurch in allen Temperaturgraden seine Festigkeit vermindert wird, und welche zu der Benennung Rohkupfer Veranlassung gegeben hat. Um das Rohkupfer von den verschiedenartigen fremden Beimischungen, die seine Festigkeit vermindern, zu befreien, muss es in der Schmelzhitze einem Oxydationsprocess unterworfen werden. Bei dem Roheisen wird dieser Oxydationsprocess die Frischarbeit, oder das Frischen des Roheisens, genannt. Bei dem Rohkupfer nennt man ihn das *Gaarmachen*, und das durch diesen Process dargestellte Kupfer das *Gaarkupfer*. Nach der verschiedenen Quantität, nach der verschiedenen Oxydirbarkeit und nach der verschiedenen Verbindungsfähigkeit der Körper mit dem Kupfer wird der Process des Gaarmachens des Rohkupfers leichter oder schwieriger auszuführen seyn, und die Abscheidung der fremdartigen Bestandtheile mehr oder weniger vollständig erfolgen, folglich auch das gereinigte Kupfer einen höhern oder geringern Grad von Festigkeit erhalten. Wird der Process des Gaarmachens nicht lange genug fortgesetzt, so kann das erhaltene Gaarkupfer eigentlich nur als ein weniger verunreinigtes Rohkupfer angesehen werden, dessen Festigkeit zwar bedeutend grösser geworden ist, sich aber in allen Temperaturen noch als sehr geringe zu erkennen giebt. Man setzt daher den Process des Gaarmachens, besonders bei sehr unreinem Rohkupfer, so lange fort, bis die auf der Oberfläche des Metallbades sich absondernde Schlacke durch Kupferoxydul sehr stark roth gefärbt wird. Die Oxydirung des Kupfers beim Gaarmachen ist zwar keinesweges für einen Beweis der vollständig erfolgten Absonderung der fremdartigen Beimischungen anzusehen, vielmehr zeigt die Erfahrung, dass das Kupfer auch dann noch geringe Antheile von fremden

Beimischungen zurückhält, die seine Festigkeit sehr vermindern, wenn die Schlacke schon längst das Ansehen eines reinen Kupferoxydul-Silicats erhalten hat; allein es ist einleuchtend, dass sich das Kupfer in einem sehr gereinigten Zustande befinden muss, wenn der Oxydationsprocess weiter vorgeschritten ist, und nicht blos darauf beschränkt ward, die oxydableren Beimischungen des Kupfers und die unvermeidlich gleichzeitig sich oxydirenden Antheile von Kupfer, zu verschlacken. Je geringer die Oxydirbarkeit der dem Kupfer beigemischten Körper, und je grösser ihre Verbindungsfähigkeit mit dem Kupfer ist, desto länger wird der Process des Gaarmachens fortgesetzt werden müssen, desto grösser wird aber auch der Kupferverlust seyn, der durch Verschlackung herbeigeführt wird. Es scheint daher, dass durch den Process des Gaarmachens, wenn er nur lange genug fortgesetzt wird, alle fremdartigen Beimischungen abgeschieden werden können, und dass das Kupfer alsdann den höchsten Grad von Festigkeit erhalten müsse. So wenig der erste Erfolg geläugnet werden kann, wenn man den Kupferverlust nicht achtet, eben so wenig wird der Erfolg eines lange fortgesetzten Gaarmachprocesses die Gewinnung von Kupfer seyn, welches so viel Festigkeit besitzt, dass es unter den Hämmern und Walzwerken verarbeitet werden kann. Das sich bildende Kupferoxydul besitzt nämlich eine sehr grosse Neigung, sich mit dem regulinischen Kupfer zu vereinigen, und eine scheinbar völlig gleichartige Masse zu bilden, aus welcher sich das Oxydul durch Umschmelzen, ohne Reductionsmittel, nicht wieder absondern lässt. Ohne Zweifel zeigen die mehresten, vielleicht alle die sogenannten unedlen Metalle, und selbst das Quecksilber, die Eigenschaft, mit ihren Oxyden innige Gemenge zu bilden; allein bei dem Kupfer ist diese Verbindung des Kupfers mit Kupferoxydul von grosser Wichtigkeit. So merkwürdig und bis jetzt noch wenig untersucht eine solche Verbindung des regulinischen Metalles mit seinem Oxydul an sich ist, eben so merkwürdig ist es, dass diese Verbindung sehr leicht entsteht, und dass sie sich durch die ganze Masse des Metallbades fast ganz gleich-

mässig verbreitet, selbst wenn das Kupfer in tiefen Heerden oder in Sümpfen, auf deren Oberfläche die Oxydulbildung nur vor sich gehen kann, flüssig erhalten wird. Sogar der Kohlegehalt der Heerdmasse, — wenn ein Kohlenheerd beim Gaarmachen angewandt wird, — kann die Bildung des Oxyduls und die Verbindung desselben mit dem Kupfer nicht verhindern, wenn eine starke Zuströmung von Luft auf die Oberfläche des Kupfers stattfindet. Durch die Verbindung mit dem Oxydule wird die Festigkeit des Kupfers vermindert und die Verminderung findet vorzugsweis in der gewöhnlichen Temperatur Statt, oder das Kupfer wird kaltbrüchig. Indem also durch den Process des Gaarmachens auf der einen Seite die Abscheidung der das Kupfer verunreinigenden Beimischungen bezweckt und mehr oder minder vollständig erreicht wird, giebt derselbe auf der andern Seite wieder zu einer neuen Vereinigung des Kupfers mit Kupferoxydul Veranlasssung, die sich um so weniger vermeiden lässt, je unreiner das Rohkupfer war, und je weniger die Abscheidung der beigemengten Körper durch eine grosse Oxydirbarkeit oder durch eine geringe Verbindungsfähigkeit mit dem Kupfer unterstützt wurde. Diess Verhalten des Kupfers macht daher noch einen zweiten Reinigungsprocess des Kupfers nöthig, welcher die Reduction des Kupferoxyduls im Gaarkupfer zum Zwecke hat, und welcher in Deutschland das *Hammergaarmachen* des Kupfers, so wie das dabei erhaltene Kupfer, *hammergaares Kupfer*, genannt worden ist. Setzt man diesen Reductionsprocess so lang und unter Umständen fort, welche zur Bildung von Kupferoxydul Veranlassung geben, so nimmt das Kupfer wieder Oxydul auf und geht mehr oder weniger in seinen vorigen Zustand zurück. In Deutschland wird dieser Zustand des Kupfers dadurch bezeichnet, dass man sagt, es sey *übergaar* geworden. Das *übergaare Kupfer*, nach dem in Deutschland eingeführten Sprachgebrauch, ist also Kupfer, welches die Hammergaare bereits überschritten, d. h. welches durch eine zu lange fortgesetzte Behandlung vor dem Gebläse wieder Kupferoxydul aufgenommen, und sich dadurch dem Zustande

des Gaarkupfers wieder genähert hat. Die vollkommene Reinheit des hammergaaren Kupfers hängt folglich von den beiden Bedingungen ab, dass das Gaarkupfer, ausser dem Kupferoxydul, keine fremdartigen Beimischungen mehr enthält, und dass beim Hammergaarmachen das Oxydul vollständig reducirt, auch nicht von Neuem zur Bildung von Kupferoxydul Veranlassung gegeben wird. Wird die eine oder die andere von diesen beiden Bedingungen nicht erfüllt, so erhält man ein unreines Kupfer, welches zu vielen Zwecken recht anwendbar seyn kann, aber zu solchen Arbeiten, bei welchen die grösste Festigkeit des Kupfers nothwendig erfordert wird, nicht zu gebrauchen ist. Es wird weiter unten angezeigt werden, in welchen Fällen die Verunreinigung des hammergaaren Kupfers mit Kupferoxydul nothwendig ist, um dem Metalle die grössere Festigkeit zu ertheilen, als es ohne diese Verunreinigung besitzen würde.

Dass der Process des Gaarmachens von dem des Hammergaarmachens des Kupfers in Deutschland gewöhnlich getrennt wird, ist zum Theile der Methode zuzuschreiben, welche man bei der Verarbeitung der Kupfererze und bei der Reinigung des Rohkupfers befolgt, theils hat diese Trennung darin ihren Grund, dass man auf den Hüttenwerken das Gaarkupfer als ein verkaufbares Product betrachtet, dessen weitere Verarbeitung unter den Hämmern oder Walzwerken den dazu besonders bestimmten Anlagen überlassen wird. Die Vorrichtungen (Oefen oder auch Heerde) zum Hammergaarmachen, befinden sich daher nicht auf den Hüttenwerken, welche die Kupfererze verschmelzen und das Rohkupfer zu Gaarkupfer verarbeiten, sondern auf denjenigen Hüttenwerken, die zur weiteren Verarbeitung des Gaarkupfers bestimmt sind. Wo hingegen (wie in England) die Verschmelzung der Kupfererze nicht in Schachtöfen, zwischen Schichten von Holzkohlen oder Coaks, sondern auf dem Heerd eines Flammenofens vorgenommen wird, da verbindet man das Hammergaarmachen unmittelbar mit dem Gaarmachen, oder das Gaarmachen findet vielmehr gar nicht als ein abgesonderter Process Statt,

indem das Kupfer in einer ununterbrochenen Folge der verschiedenen Arbeiten in den Zustand gelangen muss, in welchem es von fremden Beimischungen möglichst befreit worden ist, und in welchem es nothwendig zugleich Kupferoxydul aufgenommen hat. In diesem Zustande macht man von dem Kupfer nur selten eine unmittelbare Anwendung, sondern man schreitet sogleich zur Reduction des Oxyduls. Dasjenige Kupfer, welches durch dieses reducirende Schmelzen vom Oxydule ganz befreit ist, würde man ebenfalls hammergaares Kupfer nennen können. Aber mit der Benennung des übergaaren, oder des über die Hammergaare hinausgegangenen Kupfers verbindet man einen ganz andern Begriff, wie in Deutschland. Wird nämlich die Reduction des Kupferoxyduls durch Kohle u. s. f. auf dem Heerde des Flammenofens so weit fortgesetzt, dass nicht allein alles Oxydul vollständig reducirt worden ist, sondern dass das Kupfer auch zuweilen ein Minimum von Kohle aufgenommen hat: so verliert das Kupfer einen Theil seiner Festigkeit und wird zur Bearbeitung unter den Hämmern und Walzwerken zuweilen ganz unbrauchbar. Diesen Zustand des Kupfers nennt man in England den übergaaren, weil er erst eintritt, nachdem das Kupfer schon das Maximum seiner Festigkeit vorher erreicht hatte. In Deutschland hingegen und überhaupt auf allen Hüttenwerken, wo dem Kupfer die Hammergaare durch Niederschmelzen mit Kohlen vor dem Gebläse gegeben wird, tritt dieser Zustand früher ein, als derjenige Zustand des Kupfers, in welchem es das Maximum der Festigkeit erlangt. Man nennt daher solches Kupfer in Deutschland: *noch nicht hammergares*, oder auch wohl zu *junges Kupfer*, um dadurch anzudeuten, dass durch die Wirkung der Gebläseluft der Einfluss, den die Kohle auf das Kupfer gehabt hat, noch erst wieder aufgehoben werden muss. Man sieht, dass diese Benennungen ganz von dem Gange der Arbeiten abhängig sind, und erkennt sehr leicht die Gründe, aus welchen das übergaare Kupfer, in dem in Deutschland gebräuchlichen Sinn, in England ein in der Hammergaare zurückgegangenes, und das noch nicht hammergaare oder zu junge Kupfer, in dem

in Deutschland gebräuchlichen Sinn, in England ein in der Hammergaare zu weit vorgeschrittenes Kupfer bezeichnet. Um bei diesem ganz entgegengesetzten Sprachgebrauche nicht zu Missverständnissen Anlass zu geben, soll das Kupfer, welches noch Oxydul enthält, bei den folgenden Untersuchungen, übergaares, und dasjenige, welches kein Oxydul, sondern zum Theil schon etwas Kohle enthält, zu junges Kupfer genannt werden.

Obgleich es als eine allgemeine Regel angesehen werden kann, dass sich die Festigkeit des Kupfers umgekehrt verhält, wie die Quantität der dasselbe verunreinigenden Beimischungen: so kennt man doch noch nicht die specifischen Wirkungen, welche die verschiedenen Körper auf die Festigkeit des Kupfers ausüben; auch ist es sehr wahrscheinlich, dass jeder Körper seinen nachtheiligen Einfluss auf die Festigkeit des Kupfers in irgend einer bestimmten Temperatur am stärksten äussert. Man wird also demnächst, bei einer nähern Kenntniss der Wirkungen der das Kupfer verunreinigenden Körper, die Verminderung der Festigkeit dieses Metalles dem Grad oder der Stärke nach und der Temperatur nach unterscheiden müssen. Nach der Beschaffenheit des beigemischten Körpers wird sich nämlich auch die Temperatur richten, in welcher sich die Abnahme der Festigkeit des Kupfers am wenigsten vermindert zeigt, und diese Temperatur wird man so viel als möglich zur Bearbeitung des Kupfers wählen müssen, wenn es nicht gelingt, oder wenn es aus ökonomischen Rücksichten nicht angemessen erscheint, den Reinigungsprocess des Kupfers bis zur gänzlichen Abscheidung aller dem Rohkupfer beigemischten Körper fortzusetzen. Es ist oben schon erwähnt worden, dass sich die Festigkeit des Kupfers durch alle bisher darin aufgefundenen Beimischungen in den erhöheten Graden der Temperatur in einem höhern Grade vermindert zeigt, als in den niederigen Temperaturen, oder dass das Kupfer durch fremdartige Beimischungen in einem höhern Grade rothbrüchig als kaltbrüchig wird. Für die verschiedenartigen Beimischungen scheinen indess die Temperaturgrade auch sehr verschieden zu seyn, bei

welchen sich die Abnahme der Festigkeit am stärksten äussert. *Schwefel*, dem sehr häufig die Ursache der verminderten Festigkeit des Kupfers zugeschrieben wird, habe ich nur im Rohkupfer, aber noch nicht im hammergaaren Kupfer gefunden. In welchem Grad er die Festigkeit des Kupfers vermindert, und bei welchem Temperaturgrade diese Verminderung sich am stärksten zeigt, muss vor der Hand noch unentschieden bleiben. *Eisen* soll das Kupfer in einem so hohen Grade roth- und kaltbrüchig machen, dass das Kupfer, wenn der Eisengehalt so unbedeutend ist, dass er sich nicht mehr bestimmen lässt, nur noch zu gewöhnlichen Arbeiten, nämlich zu starken Blechen gebraucht werden kann. Es fehlt indess an zuverlässigen Versuchen und Untersuchungen, um den Einfluss zu beurtheilen, den ein Minimum von Eisen auf die Festigkeit des Kupfers ausübt. *Zink* vermindert die Festigkeit des Kupfers in der gewöhnlichen Temperatur sehr wenig, aber schon in der braunrothen Glühhitze wirkt ein Zinkgehalt des Kupfers von 0,6 Prozent so nachtheilig, dass sich das Kupfer in dieser Temperatur ohne Kantenrisse zu bekommen, nicht verarbeiten lässt. Eben so verhalten sich das *Zinn* und das *Wismuth*, nur das eine Beimischung von 0,25 Prozent von einem von beiden Metallen schon hinreicht, das Kupfer in einem hohen Grade rothbrüchig zu machen. In der gewöhnlichen Temperatur zeigt sich die Festigkeit des Kupfers nicht bedeutend vermindert, wenn der Wismuth- oder der Zinngehalt nicht über 0,3 Procent steigt. Das durch Zink, oder durch Wismuth, oder durch Zinn verunreinigte Kupfer erlangt indess, durch die Bearbeitung unter den Hämmern und Walzen, in der gewöhnlichen Temperatur sehr bald einen solchen Grad von Härte und Sprödigkeit, dass es wieder geglühet werden muss. Die dazu erforderliche Temperatur ist so gross, dass das Kupfer zu Goldplattirungen nicht geeignet ist. Ueberhaupt wird alles verunreinigte Kupfer, ohne Unterschied, selbst wenn seine Festigkeit in der gewöhnlichen Temperatur nur wenig vermindert erscheint, durch die Bearbeitung unter den Hämmern u. s. f. so spröde, hart und elastisch, dass das Kup-

ferblech in einer starken braunrothen Glühhitze ausgeglühet werden muss, wodurch es zu Goldplattirungen unbrauchbar wird. Eine Ausnahme scheint indess das *Silber* zu machen, welches, wenigstens in dem Verhältnisse von 99,2 Kupfer zu 0,8 Silber, der Festigkeit des Kupfers in keiner Temperatur nachtheilig ist. Das *Kalium* vermindert die Festigkeit des Kupfers in den höheren Temperaturen fast gar nicht, und in der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig. Es hat mir indess nicht gelingen wollen, mehr als 0,13 Procent Kalium, durch Schmelzen des Kupfers mit Weinstein im Graphittiegel, an das Kupfer zu bringen. *Antimon* und *Arsenik* wirken auf das Kupfer fast in gleicher Art. Das Kupfer wird schon bei einem Gehalte von 0,15 Procent Antimon und Arsenik in einem hohen Grade rothbrüchig, und verliert auch in der gewöhnlichen Temperatur so sehr an Festigkeit, dass es sich in der erhöheten Temperatur gar nicht, in der gewöhnlichen Temperatur aber nur schwierig und nicht ohne Kantenbrüche zu erhalten, bearbeiten lässt. Bei einem sorgfältig geführten Processe des Gaarmachens lässt sich jedoch das Arsenik ziemlich vollständig entfernen, so dass der Rückhalt an Arsenik im Kupfer nicht über ein paar Tausendtheile eines Procentes steigt. Dieser Gehalt vermindert zwar immer noch die Festigkeit des Kupfers, allein dasselbe lässt sich doch noch zu ziemlich feinen Blechen und selbst zu groben Drähten ausstrecken. Ungleich schwieriger ist es, das Antimon durch den Oxydationsprocess zu entfernen, weil sich eine schwer zerstörbare Verbindung von antimoniger Säure mit Kupferoxydul bildet, welche sich, eben so wie das reine Kupferoxydul, mit der ganzen Masse des Kupfers auf das Innigste vermengt. Diese Verbindung der antimonigen Säure mit Kupferoxydul, wovon auch in dem reinsten Kupfer fast immer noch Spuren angetroffen werden, ist auf den Harzer Hütten unter dem Namen des Kupferglimmers bekannt (*Archiv für Bergbau und Hüttenwesen* I. 180). Der Kupferglimmer vermindert zwar die Festigkeit des Kupfers, aber in einem geringern Grad als das Antimon. Dieses äussert seine nachtheiligen Wir-

kungen vorzugsweis in der erhöheten Temperatur, indem es das Kupfer in einem höhern Grade rothbrüchig als kaltbrüchig macht; der Kupferglimmer vermindert hingegen, die Festigkeit des Kupfers in der gewöhnlichen Temperatur in einem höhern Grad, als in den höheren Temperaturen. Kupfer, welches 0,5 Procent Kupferglimmer enthält, ist nur noch zu groben Arbeiten anwendbar. Das *Blei* wirkt in allen Temperaturen nachtheilig auf die Festigkeit des Kupfers, obgleich in höheren Temperaturgraden etwas mehr, als in der gewöhnlichen Temperatur. Ein Bleigehalt von 1 Procent macht das Kupfer zur Verarbeitung völlig unbrauchbar, weil es in keiner Temperatur verarbeitet werden kann. Bei einem Bleigehalte von 0,3 Procent lässt sich das Kupfer in der gewöhnlichen Temperatur noch ziemlich gut ausstrecken, erhält aber in der erhöheten Temperatur sogleich starke Kantenrisse. Kupfer, welches nur 0,1 Procent Blei enthält, ist zu gewöhnlichen Arbeiten sehr brauchbar, zu feineren Blechen und zu Drähten aber schon ganz unbrauchbar. Die *Kohle* vermindert die Festigkeit des reinen Kupfers in der erhöheten Temperatur so sehr, dass es, wenn der Gehalt an Kohle bis zu 0,2 Procent gestiegen ist, die braunrothe Hitze nicht verträgt, sondern unter dem Hammer zerfällt. Schon ein Kohlegehalt von 0,05 Procent gestattet nicht mehr die Verarbeitung des reinen Kupfers in der erhöheten Temperatur, weil es schieferig wird und leicht Kantenrisse erhält. Dagegen zeigt sich die Festigkeit des Kupfers in der gewöhnlichen Temperatur durch den Kohlegehalt fast gar nicht vermindert; allein die Steifheit und Sprödigkeit, welche ein solches Kupfer durch das Ausstrecken erhält, lassen sich in geringen Hitzgraden nicht heben, wesshalb es zu feinen und zu plattirten Arbeiten unbrauchbar ist. Ueberhaupt ist aber die Anwendbarkeit desjenigen Kupfers, welches durch seine Beimischungen (Zink, Zinn und Kohle) zwar rothbrüchig, folglich zur Bearbeitung in der erhöheten Temperatur ganz unbrauchbar wird, dessen Fertigkeit aber in der gewöhnlichen Temperatur sehr wenig leidet und

daher auch in dieser Temperatur eine Bearbeitung zulässt, so sehr beschränkt, dass es für ein sehr fehlerhaftes Kupfer angesehen werden muss. Der Rothbruch des Kupfers äussert sich in einem noch höhern Grade, wenn es ausser dem Zink, Antimon, Blei u. s. f. noch Kohle enthält. Dann befindet sich das Kupfer in demjenigen Zustand, in welchem es in Deutschland zu junges, und in England übergaares Kupfer genannt wird. Die Abnahme der Festigkeit zeigt sich nicht blos in der erhöheten, sondern auch in der gewöhnlichen Temperatur, und das Kupfer wird daher zur Bearbeitung in allen Temperaturen unbrauchbar. Alles Kupfer, welches nicht vollkommen von fremden Beimischungen befreit, und fast als ein chemisch reines Kupfer zu betrachten ist, erhält den Fehler des Roth- und Kaltbruches, welcher mit der Quantität und mit der Art des beigemischten Körpers im Verhältnisse steht, im höchsten Grade, wenn bei dem Hammergaarmachen nicht alle Kohle vollständig wieder entfernt worden ist. Es scheint, dass die fehlerhafte Beschaffenheit, welche das Kupfer durch ein im Minimo beigemischtes Metall erhält, durch die gleichzeitige Verunreinigung mit Kohle noch mehr hervorgehoben wird, wesshalb auch die Kohle auf das unreine Kupfer in einem ungleich höhern Grade nachtheilig einwirkt, als auf das reine Kupfer.

Durch die Beimengung von *Kupferoxydul* leidet die Festigkeit des Kupfers in der gewöhnlichen Temperatur in einem höhern Grad, als in den erhöheten Temperaturen. Steigt der Oxydulgehalt des reinen Kupfers bis 1,1 Procent, so hat es schon so sehr an Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit verloren, dass es sich in der gewöhnlichen Temperatur nicht mehr bearbeiten lässt, ohne schieferig zu werden und Kantenrisse zu erhalten. Bei einem Oxydulgehalte von 1½ Procent wird die Abnahme der Festigkeit auch schon in der erhöheten Temperatur sehr bemerkbar, und das Kupfer wird kalt- und rothbrüchig. Diess ist der Zustand des Kupfers, den man in Deutschland den übergaaren, in England aber den in der Gaare zurück gegangenen nennt. Dieses mit Oxydul verunreinigte Kupfer kann nur

durch die Reduction des Oxyduls seine verlorne Festigkeit wieder erhalten, denn es befindet sich ganz in dem Zustande des nicht hammergaaren, aber von allen fremden Beimischungen gänzlich befreiten Gaarkupfers. — Bei dem nicht reinen Kupfer äussert sich die Verunreinigung mit Kupferoxydul auf eine eigenthümliche Weise. Die Beimengung von Oxydul vermindert nämlich den Rothbruch, oder vermehrt die Festigkeit des Kupfers in der erhöheten Temperatur, so lange der Gehalt an Oxydnl nicht über $1\frac{3}{4}$ bis 2 Procent steigt. Für das unreine Kupfer, welches durch die Beimischung von fremden Körpern in einem höhern Grade rothbrüchig als kaltbrüchig wird, ist also die Verunreinigung mit einer gewissen Quantität Kupferoxydul wesentlich *nothwendig*, so dass es scheint, als ob — wenigstens bis zu einem gewissen Grade des Oxydulgehaltes — eine Art von Neutralisation des Rothbruches durch den Kaltbruch eintreten müsse, um dem Kupfer den höchsten Grad der Festigkeit zu ertheilen, den es überhaupt erhalten kann. Bei dem unreinen Kupfer wird die Hammergaare also nur den Zustand andeuten, in welchem sich der durch die beigemischten Metalle veranlasste Rothbruch am wenigsten nachtheilig zeigt. Daraus ergiebt sich auch, dass es für das unreine Kupfer keinen Zustand der Gaare geben kann, in welchem dem Metalle die zur Anfertigung feiner Arbeiten erforderliche Festigkeit ertheilt werden könnte. Es geht aber daraus auch zugleich hervor, dass der hammergaare Zustand (worunter im Allgemeinen derjenige verstanden wird, in welchem das Metall den höchsten Grad der Festigkeit zeigt) bei dem unreinen Kupfer ein ganz anderer seyn muss, als bei dem reinen Metalle. Der hammergaare Zustand des unreinen Kupfers würde für das reine Metall schon ein übergaarer seyn, und deshalb nennt man, wenn dem unreinen Kupfer die Hammergaare ertheilt wird, dasjenige Kupfer, welches alle Kohle schon völlig verloren, und welches sogar schon etwas Kupferoxydul aufgenommen hat, immer noch zu junges, oder noch nicht hammergaares Kupfer, insofern es noch nicht Kupferoxydul genug aufgenommen hat, um den Einfluss der fremd-

artigen Beimengungen des Kupfers auf seine Festigkeit, weniger nachtheilig zu machen. Die Quantität des Oxyduls wird daher auch für die verschiedenen Metalle, mit welchem das Kupfer verunreinigt ist, sehr verschieden seyn, sich auch nach der Menge der dem Kupfer beigemischten Metalle richten müssen. Für das unreine Kupfer tritt der übergaare Zustand erst alsdann ein, wenn es mehr Oxydul aufgenommen hat, als diejenige Quantität, bei welcher sich der Einfluss der fremdartigen Beimischungen am mehrsten vermindert zeigt. Das Gaarmachen des Kupfers erfordert daher eine genaue Kenntniss von dem Verhalten desselben in seinen verschiedenen Zuständen der Gaare, welche sich, selbst bei einer und derselben Art von Kupfer, nur durch lange Uebung und durch richtige Beurtheilung der Erscheinungen, welche das Kupfer im geschmolzenen Zustande darbietet, erlangen lässt. Es leuchtet nämlich ein, dass es bei dem Hammergaarmachen des unreinen Kupfers sehr schwierig ist, die Quantität des Oxyduls, bei welcher man die eigentliche Hammergaare erlangt zu haben glaubt, durch empirische Kennzeichen genau zu bestimmen, und dass man gewöhnlich in den Fall kommen wird, aus Besorgniss ein rothbrüchiges Kupfer zu erhalten, den Grad der Hammergaare zu überschreiten, und dadurch den Fehler des Kaltbruches des Kupfers zu erhöhen.

Farbe, Glanz und Gefüge des Kupfers geben zwar sichere Kennzeichen zur Beurtheilung des Grades der Gaare, oder des Oxydulgehaltes des Kupfers; allein es kann daraus, bei einerlei Gaarzustand, d. h. bei einerlei Gehalt an Kupferoxydul, oder auch an Kohle, nicht immer mit Zuverlässigkeit auf die Reinheit des Kupfers von anderen Beimischungen geschlossen werden. Reines hammergaares Kupfer, welches weder Oxydul noch Kohle enthält, hat auf der frischen Bruchfläche eines gegossenen und noch nicht geschmiedeten Stückes eine reine kupferrothe Farbe, ein zackiges und glänzendes Korn mit vollkommenem Metallglanze. Das körnige Gefüge muss aber von der Art seyn, dass man die einzelnen Körner nicht mit Bestimmtheit hervortreten sieht, sondern dass sich nur die Zacken

zeigen, welche das körnige Gefüge bezeichnen. Im geschmiedeten Zustand ändert sich das zackige in ein sehniges Gefüge um; allein die einzelnen Sehnenbündel dürfen ebenfalls nicht bestimmt zum Vorscheine kommen, sondern sie müssen zu einer *in Glanz und Farbe ganz gleichartigen* Masse mit einander verwebt seyn, und an den Kanten des Stückes, wo die Bruchfläche geschlagen wird, fast ein geflossenes Ansehen besitzen. Der Glanz ist zwar rein metallisch, er muss aber bei einfallendem Licht einen seidenartigen Schimmer zeigen, und bei zurückgeworfenem Lichte matt erscheinen. Der seidenartige Glanz muss mit einer licht rothen, fast rosenrothen Farbe verbunden seyn, welche bei zurückgeworfenem Licht eine schöne Purpurfarbe zeigt. — Unreines Kupfer, welches weder Oxydul, noch Kohle enthält, ist, wie vorhin gezeigt ward, niemals ein hammergaares Kupfer, weil ein grösserer oder geringerer Oxydulgehalt nothwendig erfordert wird, damit es einen höhern Grad von Festigkeit erhält. Das unreine hammergaare Kupfer nähert sich daher schon in seinen äusseren Kennzeichen dem übergaaren reinen Kupfer. Wenn es aber von allem Oxydul und zugleich auch von aller Kohle befreit ist, so zeigt es, in gegossenen Stücken, niemals eine reine kupferrothe, sondern eine mit sehr verschiedenen Farbentönen verunreinigte Kupferfarbe; es hat niemals ein zackigkörniges, sondern mehr ein schuppig-körniges Gefüge, wobei sich die einzelnen Körner und Schuppen deutlich unterscheiden lassen; der Glanz kann zwar vollkommen metallisch seyn, allein es zeigt sich dabei immer eine grosse Mattigkeit des reflectirten Lichtstrahles. Im geschmiedeten Zustande besitzt es niemals die schöne lichtrothe Farbe, niemals das sehnige Gefüge, niemals den Seidenglanz bei einfallendem Lichte, wie das reine Kupfer; sondern stets eine schmutzig rothe Farbe, eine schuppige Textur und einen schwachen Glanz, welcher von einem seidenartigen Metallglanze weit entfernt ist. Nach der Menge und Beschaffenheit der dem Kupfer beigemischten Metalle treten diese Kennzeichen mehr oder weniger bestimmt hervor, und

es können daher, bei sehr geringen Beimischungen, Uebergänge der Farbe, des Glanzes und des Gefüges bis in das reine Kupfer stattfinden.

Das übergaare reine Kupfer lässt sich von dem hammergaaren unreinen Kupfer, weil es zugleich ein übergaares ist, nicht unterscheiden. Das in einem geringen Grad übergaare kaltbrüchige Kupfer trägt alle Kennzeichen des hammergaaren unreinen Kupfers. Die Textur auf der Bruchfläche des noch nicht geschmiedeten Kupfers ist entweder krystallinisch, oder körnig, verbunden mit einer ziegelrothen Farbe und mit einem ganz matten Ansehen, indem das Kupfer das Licht nur schwach zurückwirft. Die krystallinische Textur erscheint in pyramidal zusammengehäuften Strahlen, oder auch in zusammengehäuften matten Faserbündeln, welche durch ein noch matteres feinkörniges Gefüge unterbrochen werden. Zuweilen fehlt das krystallinische Gefüge, und die Bruchfläche scheint ganz aus feinen, matten, ziegelrothen Körnern zusammengesetzt zu seyn, so dass sie ein ganz ebenes Ansehen erhält. Immer ist das Korn so fein, dass die einzelnen Körner sich nicht unterscheiden lassen; immer fehlt ihnen aber auch der metallische Glanz, und immer zeigt sich auf der Bruchfläche die matte ziegelrothe Farbe. Im geschmiedeten Zustand erhält das Kupfer auf der Bruchfläche zwar ebenfalls das sehnige Gefüge des reinen Kupfers, allein die Sehnen sind nicht zu einer zusammenhängenden Masse mit einander verbunden, sondern sie bilden einzelne, oft kurz abgebrochene, Faserbündel, so dass sich die einzelnen Sehnen deutlich unterscheiden lassen. Diese Sehnen entbehren alles Glanzes, sind matt und besitzen eine ziegelrothe Farbe. Je mehr der Oxydulgehalt des Kupfers zunimmt, desto mehr verliert sich die ziegelrothe Farbe, um einer bräunlich rothen Platz zu machen. Das Gefüge wird schuppig und der Glanz vermindert sich so sehr, dass das noch nicht geschmiedete Kupfer auf der Bruchfläche gar kein metallisches Ansehen mehr besitzt. Im geschmiedeten Zustande treten die einzelnen Sehnenbündel mit noch grösserer Bestimmtheit hervor; sie sind kurz abgebrochen, zei-

gen unter einander keinen Zusammenhang, und haben eine dunkel bräunlich rothe Farbe, ohne allen Glanz. Durch den Oxydulgehalt gehen also alle Kennzeichen verloren, durch welche das reine Kupfer von dem unreinen unterschieden werden kann.

Das noch nicht hammergaare unreine Kupfer ist, wie oben angezeigt ward, zuweilen schon ein übergaares reines Kupfer. Es kann also bei der Bestimmung der Farbe, des Glanzes und des Gefüges des noch nicht hammergaaren Kupfers nur von demjenigen Kupfer die Rede seyn, welches nicht allein kein Oxydul mehr enthält, sondern welches schon Kohle aufgenommen hat. Die Kohle zerstört aber, eben so wie das Kupferoxydul, alle äusseren Kennzeichen, wodurch sich das reine Kupfer von dem unreinen unterscheiden lässt. Im gegossenen und noch nicht gehämmerten Zustande zeigt alles Kupfer, welches Kohle enthält, einen ausgezeichnet grobkörnigen, aber dabei zackigen Bruch. Charakteristisch sind theils die rothe Farbe, die einen um so stärkern gelblichen Schimmer erhält, je mehr Kohle das Kupfer aufgenommen hat; theils der sehr starke metallische Glanz, den das Kupfer, welches keine Kohle enthält, niemals besitzt. Im geschmiedeten Zustand ist das Kupfer sehnig, mit starkem Glanz und mit einer gelblich rothen Farbe der Sehnen, die unter einander einen innigen Zusammenhang haben, so dass sich die einzelnen Sehnen nicht mehr unterscheiden lassen. Weil alles Kupfer, welches Kohle enthält, rothbrüchig ist, wenn gleich das reine Kupfer in einem weit geringern Grad als das unreine: so kann es nur in der gewöhnlichen Temperatur ausgeschmiedet oder ausgewalzt werden, und dabei zeigt sich zwischen dem reinen und dem unreinen Kupfer der Unterschied, dass das reine Kupfer sich oft noch zu den feinsten Drähten ausziehen lässt, und dass es zu den dünnsten Blechen verarbeitet werden kann, während das unreine Kupfer eine so weit gehende Bearbeitung in der gewöhnlichen Temperatur nicht zulässt.

Das specifische Gewicht des Kupfers wird im Allge-

meinen zu 8,7 für das gegossene, und zu 8,8 für das geschmiedete Kupfer angegeben. Es ist einleuchtend, dass das specifische Gewicht nach dem verschiedenen Zustande der Gaare, in welchem das Kupfer sich befindet, sehr verschieden gefunden werden kann. Dasselbe reine Kupfer, welches weder Oxydul, noch Kohle enthält, und in diesem Zustand ein specifisches Gewicht von 8,8969 besass, vermehrte sein Gewicht bis 8,9258, als es anhaltend mit Kohle cementirt und dann geschmolzen ward, und sank im specifischen Gewichte bis 8,6345 herab, als es übergaar gemacht worden war. Sonst hat aber das reine Kupfer ein grösseres specifisches Gewicht als das unreine, welches wohl nur eine Folge der Gefügebildung ist. Das mit Blei verunreinigte Kupfer besitzt in der Regel ein grösseres specifisches Gewicht als das reine Kupfer, insofern es sich mit diesem auf einer gleichen Stufe der Gaare befindet. Weil aber das im Handel vorkommende hammergaare unreine Kupfer stets ein übergaares ist, so wird das specifische Gewicht des reinen Kupfers immer höher als das des unreinen gefunden. Alles geschmiedete oder gewalzte Kupfer hat ein um 0,1 bis 0,15 grösseres specifisches Gewicht, als dasselbe Kupfer im gegossenen Zustande.

An Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit übertrifft das reine Kupfer das Eisen. Aber auch die Zähigkeit des reinen Kupfers dürfte der des Eisens wenig nachstehen. Weil die Festigkeit des Kupfers ganz von der Reinheit desselben abhängig ist, so lassen sich die durch Versuche aufgefundenen grossen Abweichungen in der Haltbarkeit des Kupfers leicht erklären. Alles hammergaare unreine Kupfer muss eine ungleich geringere Festigkeit besitzen als das hammergaare reine Kupfer, weil die Festigkeit desselben nicht blos durch die fremdartigen Beimischungen, sondern auch durch die Beimengung von Kupferoxydul vermindert wird. Aber auch ein und dasselbe sonst reine Kupfer wird überaus grosse Abweichungen in der Haltbarkeit zeigen, je nachdem es von Kupferoxydul ganz frei ist, oder mehr oder weniger davon aufgenommen hat.

Durch Hämmern und Walzen wird die Festigkeit des Kupfers sehr bedeutend vermehrt.

Bis zum Siedepuncte des Wassers dehnt sich das Kupfer zwar stärker aus, als das Gold, Antimon, Eisen und Wismuth, aber nicht so stark als Silber, Zinn und Zink, denn 100 Theile verlängern sich nur bis 100,170. Ob die Ausdehnung in höheren Temperaturen in demselben Verhältnisse fortschreitet, oder ob sie nach einem andern Gesetz erfolgt, ist noch unbekannt. Wenn das Kupfer zu glühen anfängt, so läuft es, wie das Eisen, mit Farben an, aber die Farben sind nicht so bestimmt, kommen auch weniger lebhaft zum Vorschein und gehen schneller in einander über. Die Hitze, in welcher das Kupfer zum Flusse kommt, wird zu 27 Graden Wedgewood, oder zu 788 Graden des hunderttheiligen Thermometers, angegeben. Das reine Kupfer ist indess strengflüssiger, als das mit Oxydul verunreinigte, aber zugleich dünnflüssiger, als dieses. Reines Kupfer fliesst in dünnen, schnell erstarrenden Strömen; das mit Oxydul verunreinigte fliesst träge, erstarrt langsamer und stets in dicken Massen. Das geschmolzene Kupfer hat eine eigenthümliche meergrüne Farbe. Die Oberfläche des flüssigen Metallbades zeigt, wenn das Kupfer kein Oxydul enthält, einen reinen und glänzenden Spiegel, auf welchem einzelne matte, sternartige Flecken schnell entstehen, und eben so schnell wieder verschwinden, bis endlich die ganze Fläche erstarrt. Enthält das Kupfer aber Oxydul, so sind die matten Flecken grösser, zeigen keine lebhafte Bewegung, nehmen vielmehr an Umfang immer zu, so dass die glänzende Fläche des geschmolzenen Metalles nur an einzelnen Stellen zum Vorscheine kommt, bis auch diese Stellen ein mattes Ansehen erhalten, und das Metall auf der Oberfläche erstarrt. Das Kupfer, welches Kohle enthält, zeigt dieselben Erscheinungen, wie das reine Kupfer, nur dass die Bewegungen der plötzlich entstehenden und verschwindenden Flecken noch viel lebhafter sind, und dass das Kupfer fast unmittelbar aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, wogegen das mit Oxydul überladene Kupfer zuerst

in einen teigartig erweichten Zustand zu gerathen scheint, ehe es völlig erstarrt.

Das reine Kupfer bietet beim Erstarren dieselben Erscheinungen dar, welche man bei dem Wasser, bei dem Schwefel, bei dem Silber und bei dem Wismuth kennen gelernt hat. Es dehnt sich nämlich scheinbar aus, oder es scheint nach dem Erstarren einen grössern Raum einzunehmen, als der ist, den es im geschmolzenen Zustand erfüllte. Weil es von dem Wasser bekannt, und bei dem Wismuth durch Herrn *Marx**) dargethan ist, dass das Maximum der Dichtigkeit einige Grade höher liegt, als der Schmelz- oder Gefrierpunct, so hat man die Erscheinungen, welche das Wasser und das Wismuth beim Erstarren darbieten, von der Ausdehnung abgeleitet, welche sie beim Festwerden wieder erleiden, und diese Erklärung auch auf die Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels und der flüssigen Metalle, welche eine ähnliche Erscheinung zeigen, übergetragen. Käme aber auch dem Kupfer, Silber und Schwefel eine grössere Dichtigkeit in einer minder erhöheten Temperatur, als in der ihres Schmelzpunctes, wirklich zu: so würden sich doch daraus die Erscheinungen beim Ausdehnen des erstarrenden Körpers nicht genügend erklären lassen. Ohne Zweifel ist diese Ausdehnung die Folge einer eigenthümlichen krystallinischen Gefügebildung, die sich nicht allein bei den genannten Körpern, sondern auch selbst bei dem Wasser und Wismuth thätig zeigt, und welche die Erscheinungen beim Ausdehnen in dem Augenblicke des Erstarrens hervorbringt. Nicht allein das mit einem Minimo von Kohle verbundene, also das sogenannte zu junge Kupfer, sondern auch dasjenige *reine* Kupfer, welches schon einen geringen Antheil von Kupferoxydul aufgenommen, und daher die vollkommene Hammergaare überschritten hat, besitzt die für die Verarbeitung dieses Metalles sehr nachtheilige Eigenschaft, sich beim Erkalten in den Formen, in welche es gegossen worden ist, auszudehnen, oder, wie man es in Deutschland nennt, in den Formen zu

---

*) Vgl. Jahrb. XXVIII. (1830.) S. 454 ff.

steigen. Durch dieses Ausdehnen wird das Metall zur Bearbeitung unter den Hämmern und Walzwerken unbrauchbar, weil der Zusammenhang der Masse auf eine ganz mechanische Weise, durch das krystallinische Gefüge und durch die Zwischenräume und Höhlungen, welche sich im Innern der Masse bilden, unterbrochen wird. Ausserdem besitzt das Kupfer, welches in den Formen so stark gestiegen ist, dass nur einzelne ausgehauene und in ihrem Zusammenhange nicht unterbrochene Partien durch mechanische Kraft ausgestreckt werden können, nicht den vollkommenen Grad von Geschmeidigkeit, welcher sich von dem ganz reinen Kupfer erwarten lässt, indem es durch das Ausstrecken leicht steif und spröde wird, und ein oft wiederholtes Glühen in einer Temperatur erfordert, die sich für die feinsten Kupferarbeiten, wenigstens für Goldplattirung, nicht mehr eignet. Dieses Steigen des ganz reinen Kupfers findet jederzeit Statt, wenn das Kupfer in starker Hitze geschmolzen, und in dieser hohen Temperatur in die Formen gegossen wird. Wartet man mit dem Ausgiessen zu lange, so erstarret das Metall im Tiegel oder im Schmelzheerde, und wird theils wegen seiner unförmlichen Gestalt, theils aber auch dadurch unbrauchbar, dass auch das langsame Erstarren das Steigen nicht verhindert. Es ist durchaus nothwendig, das flüssige Metall bis zu einer gewissen Temperatur sich abkühlen zu lassen, und es dann in Formen zu giessen, damit es schnell zur Erstarrung gelangt. Ist die richtige Temperatur beim Ausgiessen des Kupfers nicht getroffen, so lässt sich das Ausdehnen, oder eigentlich das Steigen, beim Erstarren nicht verhindern, man mag das flüssige Metall sehr schnell erkalten lassen, oder die Erstarrung, durch Erhitzung der Formen bis zum Glühen und durch ein sehr langsames Sinken der Temperatur, aufs Aeusserste verzögern. Bei dem ganz reinen und vollkommen hammergaaren Kupfer die richtige Temperatur zu treffen, bei welcher es in die Formen gegossen werden muss, um nicht zu steigen, und dadurch zur weitern Bearbeitung unter Hämmern und Walzwerken ganz unbrauchbar zu werden, ist so schwierig, und erfordert eine so ge-

naue Kenntniss von dem Verhalten des Kupfers in der Schmelzhitze, dass man die zur Beurtheilung dieser Temperatur leitenden empirischen Kennzeichen als ein Geheimniss auf den Hüttenwerken bewahrt, welche zur Darstellung des ganz reinen und raffinirten Kupfers bestimmt sind.

Nur das von beigemischten Metallen ganz befreite Kupfer besitzt die Eigenschaft, sich beim Erstarren auszudehnen, und in den Formen, in welche es gegossen wird, zu steigen, wenn die richtige Temperatur nicht getroffen ist, bei welcher es in der Form schnell erstarren muss. Der Kohlegehalt des Kupfers scheint das Steigen nicht zu vermindern, und auch dasjenige reine Kupfer, welches schon geringe Antheile von Kupferoxydul aufgenommen, also die sogenannte Hammergaare schon etwas überschritten hat, steigt in den Formen, indem Ströme von flüssigem Metalle die bereits erstarrte Oberfläche durchbrechen, sich kraterartig über die erstarrte Oberfläche erheben, und sich einen Ausweg suchen. Zuweilen geschieht das Durchbrechen auf der Oberfläche, zuweilen an den Seitenflächen, zuweilen auf der untern Fläche des Gussstücks, je nachdem durch zufällige Umstände hier oder dort die Erstarrung länger verzögert ward. Immer ist der Erfolg dieses Auslaufens des flüssigen Metalls in den Gussstücken aber eine in ihrem Zusammenhang unterbrochene Masse, welche Höhlungen und Blasenräume zeigt, wodurch sie zum Ausstrecken unbrauchbar wird. Man hielt früher dafür, dass ein solches Kupfer unrein seyn müsse, und leitete von der angenommenen Verunreinigung des Kupfers die Unanwendbarkeit desselben zur weitern Bearbeitung unter den Hämmern ab. Je stärker das Kupfer unmittelbar beim Ausgiessen in die Form erhitzt war, desto mehr pflegt es zu steigen, also um so unbrauchbarer zur Verarbeitung zu werden. Entblöst man die Oberfläche des flüssigen, im Heerd eingeschmolzenen Metalles, so werden, noch ehe die Erstarrung auf der Oberfläche eintritt, Kupferkügelchen, denen man den Namen *Streu-* oder *Sprützkupfer* gegeben hat, als ein feiner und oft sehr dichter Regen, mit grosser Gewalt in die Höhe geschleudert. Diese merkwürdige Erscheinung

bietet nur das reine Kupfer, und auch dieses nur in den angegebenen Zuständen der Gaare dar.

Hat das Kupfer eine stärkere Beimengung von Kupferoxydul erhalten, oder ist es in einem hohen Grad übergaar gemacht worden, so erfolgt die Erstarrung auf der Oberfläche ganz ruhig und ohne Bildung von Streukupfer; auch kann das Metall dann in Formen ausgegossen werden, ohne in denselben zu steigen. Es zieht sich vielmehr beim Erkalten in den Formen zusammen, indem es, dem allgemeinen Gesetze folgend, nach dem Erkalten einen kleinern Raum einnimmt, als der ist, den es im geschmolzenen Zustand erfüllte. So merkwürdig es an sich ist, dass schon die Beimengung einer gewissen Quantität Kupferoxydul hinreicht, um das Steigen des Kupfers in den Formen zu verhindern: so lässt sich für die Ausübung doch davon keine Anwendung machen, weil das Kupfer durch jene Beimengung den Fehler des Kaltbruchs erhält, und bei einem noch mehr erhöheten Verhältnisse zur Verarbeitung in allen Temperaturen unbrauchbar wird. Dieselbe Wirkung wie das Kupferoxydul bringt auch das Blei hervor. Desshalb zeigt das Kupfer, welches etwas Blei enthält, niemals die Erscheinung des Kupferregens oder der Bildung des Sprützkupfers, und desshalb erstarrt dieses Kupfer immer ganz ruhig in den Formen, indem es sich — statt Metallauswüchse zu bilden — mehr oder weniger zusammenzieht. Kupfer, welches sehr stark zum Steigen in den Formen geneigt ist, verliert diese Eigenschaft gänzlich, wenn demselben nur 0,25 Procent Blei beim Hammergaarmachen zugesetzt werden, wovon etwa 0,1 Procent in das Kupfer wirklich übergehen, und etwa 0,15 Procent verbrennen und sich verflüchtigen. Auch Zink, und wahrscheinlich noch andere Metalle, entziehen dem Kupfer die Eigenschaft, in den Formen zu steigen. Es ist indess wenig anzurathen, Minima von anderen Metallen, als Zusatz anzuwenden, um das Steigen des Kupfers zu verhindern, und es dadurch zur Bearbeitung geschickt zu machen, weil durch diese Beimischung die Festigkeit des Kupfers vermindert wird. Auch das Kalium raubt dem Kupfer die Eigenschaft

zu spratzen, und beim Erkalten in den Formen aufzusteigen. Das mit sehr wenig Kalium verunreinigte Kupfer erkaltet in den Formen ganz ruhig und mit eingesenkter Oberfläche *).

*) Die interessante Erscheinung, welche in unserm Jahrbuche bei Gelegenheit der Verhandlungen über das Spratzen des Silbers, ehe dieselben durch *Gay-Lussac's* Untersuchungen (N. Jahrb. I. S. 515.) wenigstens der Hauptsache (wenn auch nicht dem ganzen Umfange) nach, zum Abschlusse gebracht worden, ebenfalls zur Sprache kam, berührt der Herr Verfasser, in dem vom *Silber* handelnden Abschnitte, (S. 470—472) wiederholt mit folgenden Worten, welche in Hinsicht auf jene Verhandlungen hier ebenfalls eine Stelle verdienen. „Bei den drei Metallen" fährt der Herr Verfasser fort, nachdem er die bekannten Erfahrungen über das Spratzen des Silbers in der Kürze mitgetheilt hat, „bei welchen das Auswachsen auf der Oberfläche beim Erstarren in einem ausgezeichneten Grade bekannt geworden ist, nämlich bei dem Silber, Kupfer und Wismuth, wird die Ursache dieses Erfolges daher sehr verschieden seyn. Bei dem Wismuth sind das Zerreissen der Oberfläche und das Erheben von Vegetationen und von flüssigen Metallströmen aus dem Innern der Masse eine Folge der grössern Dichtigkeit des Metalls in einer Temperatur, welche höher liegt, als sein Schmelzpunct, wesshalb sich das flüssige Metall wieder ausdehnt, wenn es bis zum Erstarren abgekühlt wird. Bei dem Kupfer scheint das Zerreissen der Masse ganz allein eine Folge der Cohäsionsverhältnisse zu seyn, welche beim Starrwerden eintreten; denn es bilden sich im Innern der Masse Höhlungen und Poren, die der Menge der aufgestiegenen Vegetationen entsprechen. Eine Entwickelung von Gas findet dabei nicht Statt, und der Kohlegehalt des Kupfers hindert keineswegs das sogenannte Steigen desselben in den Formen. Der Erfolg ist um *so* merkwürdiger, als Metalle, die ein ausgezeichneteres krystallinisches Gefüge besitzen, wie Zink und Antimon, durchaus keine Auswüchse bilden, sondern ruhig und mit gesenkter Oberfläche in den Formen erstarren. Bei dem Silber endlich ist es weder die Raumvergrösserung beim Erstarren, noch scheint es die Wirkung der Krystallisationskraft zu seyn, wodurch das Aufsteigen in den Formen und die Bildung der Vegetationen veranlasst wird. Es ist indess problematisch, warum sehr geringe Beimischungen von anderen Metallen dem Silber die Eigenschaft des Spratzens zu entziehen vermögen, und bleibt es daher nä-

Durch die Eigenschaft des reinen Kupfers, in den rmen beim Erkalten zu steigen, wird die Behandlung selben beim Hammergaarmachen sehr erschwert, indem ht allein dafür gesorgt werden muss, alles Kupferoxy-l vollständig zu reduciren, und alle etwa von dem Kup- aufgenommene Kohle abzuscheiden, sondern weil auch Nothwendigkeit eintritt, die richtige Temperatur anzu-nden, bei welcher das Kupfer ausgegossen, und in den rmen schnell zum Erstarren gebracht werden muss.

---

her zu untersuchen, ob das Silber nicht überhaupt die Eigenschaft anderer Flüssigkeiten, z. B. des Wassers, besitzt, auch andere Gasarten, als das Sauerstoffgas, im flüssigen Zustande zu absorbiren und beim Erstarren wieder zu entlassen. Man kann das Spratzen des Silbers als einen Beweis seiner Reinheit ansehen, wofür es schon bei den Römern gehalten ward, die das gespratzte Silber *argentum pustulatum* nannten. Das Spratzen lässt sich durch ein sehr langsames Erstarren, aber auch gewöhnlich schon dadurch verhindern, dass man es nicht in demselben Gefäss, in welchem es geschmolzen ist, erkalten lässt, sondern es in Formen giesst.“ (*Lucas* hat bekanntlich gezeigt, dass das Silber nicht spratzt, wenn es kurz vor dem Erstarren mit Kohlenstaub bedeckt wird.) „Durch Schmelzen mit Kohle verliert das Silber an Geschmeidigkeit, und erhält bei der Bearbeitung unter den Hämmern und Walzen Risse und Sprünge, die es zur Bearbeitung weniger geschickt machen. Der Grund scheint blos in dem eigenthümlichen Gefüge zu liegen, welches das mit Kohle verbundene Silber besitzt. Durch das Schmelzen des reinen Silbers im Graphittiegel, ohne Zusatz von Kohle, wird das Silber in seinen Eigenschaften nicht verändert. Reines Silber, welches in den Formen ausgespratzt ist, lässt sich eben so wenig verarbeiten, als das Kupfer, welches in den Formen gestiegen ist. Man kommt indess nur selten in den Fall, ganz reines Silber zu verarbeiten, gewöhnlich nur dann, wenn das Silber zu feinen Dräthen gezogen werden soll. Sobald es aber nur eine Beimischung von einigen Procenten Kupfer enthält, hat man den nachtheiligen Einfluss des Spratzens auf die Verarbeitung des Silbers nicht mehr zu befürchten. Sehr nachtheilig auf die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit des Silbers wirkt ein geringer Bleigehalt desselben, welcher indess durch die Treibarbeit (durch das sogenannte Feinbrennen) leicht entfernt werden

Alles Kupfer, welches nicht mit ganz besonderer Sorgfalt behandelt worden ist, wenn es zu den feinsten plattirten Arbeiten angewendet werden soll, pflegt daher häufig noch kleine Antheile von Kupferoxydul zurück zu halten, theils weil man dadurch dem Rothbruche bei einem Rückhalt an Kohle mehr vorbeugt, theils weil dieses Kupfer weniger als das vollkommen reine Kupfer zum Steigen in den Formen geneigt ist.

(Beschluss folgt.)

2. *Ueber ein neues natürliches schwefelsaures Kupferoxyd,*

von

*P. Berthier**).

Dieses Mineral kommt aus Mexico, sein Fundort ist mir aber unbekannt; wie man sagt, so findet es sich daselbst in grossen Massen, auch soll seine Förderung sehr leicht und wenig kostspielig seyn. Ein englischer Kaufmann hat die Erlaubniss erhalten, es nach Wallis zu bringen und auszuschmelzen, jedoch unter der ausdrücklichen Bedingung, alles daraus gewonnene Kupfer auszuführen. Dieser Kaufmann hat daher die Absicht, es künftighin in Frankreich zu bearbeiten, und sich daselbst an irgend einem Puncte der Küste niederzulassen, wo er sich das Feuermaterial zu dem wohlfeilsten Preise wird verschaffen können.

---

kann. Nicht weniger nachtheilig äussert sich ein geringer Antimongehalt des Silbers, welcher sich durch das Feinbrennen nur dann vollständig absondern lässt, wenn das Silber noch einen Zusatz von Blei erhält. Ueberhaupt bedient man sich immer des Bleies, um ganz reines Silber darzustellen, und die Leichtigkeit, mit welcher die das Silber verunreinigenden unedlen (leicht oxydabeln) Metalle durch einen Zusatz von Blei beim Feinbrennen des Silbers abgeschieden, und im oxydirten Zustande mit der Glätte verbunden werden können, ist die Ursache, wesshalb der Einfluss der dem Silber im Minimo beigemischten Metalle auf seine Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit noch wenig bekannt ist". *D. H.*

*) Aus den *Ann. de Phys. et de Chim.* T. L. S. 360 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

Die Gangart des mexicanischen Minerals ist weisser, feinkörniger Quarz, welcher dem Sandsteine anzugehören scheint. Dieser Gangstein ist mit blätterigem Rothkupfererz und noch einer andern kupferhaltigen Substanz von Grünspanfarbe durchsetzt. Das Oxydul befindet sich darin in kleinen Adern oder in kleinen Nestern. Die grüne Substanz ist körnig, matt, fast erdig, zuweilen hellgrün, wie kohlensaures Kupferoxyd, zuweilen graulichgrün; zum öftersten dient sie dem Ganggestein als Bindemittel, kommt aber wohl auch in kleinen Körnern und nesterweise vor. Durch Schlämmen lässt sich mit nur geringem Kupferverluste der Gehalt des Minerales sehr erhöhen, auch könnte man durch dieses Mittel das reine Oxydul abscheiden. Der Gewichtsverlust bei starkem Glühen beträgt 0,10 seines Gewichtes. Mit drei Theilen schwarzen Flusses kommt es leicht in Fluss und liefert 0,36 sehr reines Kupfer.

Auf nassem Wege hat es geliefert:

0,406 metallisches Kupfer,
0,406 quarzige Gangart.

Die Analyse eines sehr reichen Bruchstückes, welches nur Spuren von Oxydul enthielt, lieferte:

Kupferoxyd . .	0,459
Schwefelsäure .	0,115
Wasser	0,121
Gangart	0,305
	1,000

Man erhält also nach Abzug der Gangart:

Kupferoxyd . .	0,662
Schwefelsäure .	0,166
Wasser	0,172
	1,000

Es erhellt hieraus, dass die grüne Substanz gewässertes, basisch schwefelsaures Kupferoxyd ist, entsprechend der Formel $Cu^4 S^3 + 4$ Aq., oder:

Kupferoxyd . .	0,6790	4 At.
Schwefelsäure .	0,1707	1 „
Wasser	0,1503	4 „
	1,0000	

Dieses Mineral bildet eine neue Species, welche sich dem von *Magnus* analysirten *Brochantit* nähert, welches ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kupfer- und Zinkoxyd ist und anstatt 4 At. Wasser nur 3 At. enthält.

Das basisch schwefelsaure Kupferoxyd aus Mexico löst sich schnell und ohne Aufbrausen in kalter Salzsäure, ohne dass das Oxydul dabei angegriffen wird; in kaustischem Ammoniak löst es sich nur langsam, schnell aber in kohlensaurem. In der Rothglühhitze verliert es alles Wasser und selbst eine geringe Menge Säure; ein heftiges Feuer treibt letztere gänzlich aus, und das Mineral bäckt dann zusammen.

---

3. *Ueber phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak und phosphorsaures Talkerde-Ammoniak*,

vom

Dr. *Fr. Jul. Otto* in Braunschweig.

Die Aehnlichkeit mit der Talkerde, welche das Manganoxydul in seinen chemischen Verhalten zeigt, lässt schon vermuthen, dass es mit Ammoniak und Phosphorsäure ein Doppelsalz bilden werden, entsprechend dem phosphorsauren Talkerde-Ammoniak, das durch seine Anwendung zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Talkerde sattsam bekannt ist. Durch einige Versuche fragte ich auf die erwähnte Verbindung an, und ich erhielt sogleich bejahende Antwort.

Das phosphorsaure Manganoxydul-Ammoniak lässt sich leicht erhalten, wenn man eine, durch Salzsäure angesäuerte, Auflösung von Manganchlorür mit Phosphorsäure oder phosphorsaurem Natron vermischt, diese Mischung in einer Digerirflasche bis zum Kochen erhitzt, Ammoniak zugiebt, und die Flasche sogleich verkorkt. Anfangs scheidet sich phosphorsaures Manganoxydul aus, als ein weisser hydratischer Niederschlag; dieser verwandelt sich aber schon nach einigen Minuten in kleine Schuppen von ausgezeichnetem Perlmutter- oder Silberglanz,

welche nun das phosphorsaure Manganoxydul-Ammoniak darstellen.

Zum vollständigen Gelingen des, übrigens sehr leicht auszuführenden, Processes ist es Bedingung, die atmosphärische Luft so vollkommen als möglich abzuhalten, da leicht etwas Manganoxydul in Manganoxyd übergeht, durch welches dem entstehenden Doppelsalz eine röthliche Färbung mitgetheilt wird. Hat sich das Salz einmal gebildet und auf die angegebene Weise individualisirt, so verändert es sich nicht mehr; es kann auf ein Filter gebracht, selbst mit ungekochtem Wasser vollständig ausgewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Im reinen Zustande stellt das phosphorsaure Manganoxydul-Ammoniak silberglänzende Schuppen dar, welche dem essigsauren Quecksilberoxydule sehr ähnlich sind. Ausgezeichnet schön nimmt es sich aus, wenn es durch etwas Manganoxyd röthlich gefärbt ist, und feucht zwischen Fliesspapier gedrückt wird.

In Wasser, selbst in kochendem, und in Alkohol ist es vollkommen unauflöslich.

Leicht auflöslich ist es dagegen in verdünnten Säuren. Aus diesen Auflösungen fällt Aetzammoniak zuerst phosphorsaures Manganoxydul als hydratischen Niederschlag, dieser verwandelt sich aber sehr bald wieder in krystallinisches phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak.

Kohlensaure Alkalien und Aetzammoniak wirken nicht auf das Salz. Concentrirte Kalilauge aber zersetzt dasselbe, Ammoniak wird frei, das Manganoxydul wird höher oxydirt und beim Abdampfen bis zur Trockniss bildet sich mangansaures Kali von schöner blaugrüner Farbe

In gewöhnlicher Temperatur bleibt das phosphorsaure Manganoxydul-Ammoniak unverändert, in erhöhter giebt es Wasser und Ammoniak aus, indem phosphorsaures Manganoxydul zurückbleibt, entweder in der Gestalt des Salzes, oder als weisses glanzloses Pulver, je nachdem die Zerlegung bei niederer oder höherer Temperatur vorgenommen worden ist.

Auf folgende Art und Weise habe ich versucht die

Bestandtheile dieses netten Salzes quantitativ zu bestimmen.

0,5 Gramme desselben verloren durch Erhitzen in einem Platintiegel als Mittel von drei Versuchen 0,1215 Grm. Diese 24,3 Procent Verlust wurden durch das Entweichen des Wassers und des Ammoniaks verursacht.

Zur Bestimmung des Ammoniaks schien es mir am geeignetesten, dasselbe als Ammoniumplatinchlorid zu fällen. Nach der stöchiometrischen Berechnung enthält diess letztere Salz 24,026 Procent Salmiak, oder 7,7018 Procent Ammoniak.

Um mich von der Genauigkeit dieser Bestimmungsart vorher zu unterrichten, löste ich 0,3 Grm. Salmiak in einigen Grm. Wasser auf und versetzte diese Flüssigkeit mit einer alkoholischen Auflösung von Platinchlorid, das aus chemisch reinem Platin bereitet war. Der sorgfältig gesammelte Niederschlag wurde mit Spiritus ausgewaschen und getrocknet. Er betrug 1,268 Grm., und es sind in demselben also 23,659 Proc. Salmiak oder 7,573 Proc. Ammoniak enthalten.

Bei einem zweiten mit 0,214 Gramme Salmiak angestellten Versuche, wurde der Gehalt an Ammoniak in dem Ammoniumplatinchlorid zu 7,557 Procent gefunden. Das Mittel aus beiden Versuchen, = 7,565 Proc. Ammoniakgehalt, wurde den folgenden Untersuchungen zum Grunde gelegt, und man wird sehen, dass bei Benützung dieser Zahl die Resultate stets besser mit der Rechnung übereinstimmen, als wenn man in dem Ammoniumplatinchlorid die nach stöchiometrischen Gesetzen sich ergebende Menge von Ammoniak annimmt, welche, wie oben erwähnt, 7,7018 Proc. beträgt. Wahrscheinlich wird eine Spur von Feuchtigkeit hartnäckig zurückgehalten und durch diese das Gewicht des Ammoniumplatinchlorids etwas vermehrt.

0,25 Gramme phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak wurden nun, um das Ammoniak zu bestimmen, in einem Porcellanschälchen mit ungefähr 5 Grm. Wasser übergossen und durch einige Tropfen Salzsäure aufgelöst; dann wurde eine Auflösung von Platinchlorid in Al-

kohol zugegeben, die Flüssigkeit zum Theile verdampft, der Rückstand mit Spiritus übergossen, das Ammoniumplatinchlorid gesammelt und mit Spiritus ausgewaschen. So wurden 0,304 Grm. von letzterm erhalten. Nimmt man in demselben nach obigen Versuchen 7,565 Procent Ammoniak an, so ergeben diese 0,304 Grm. Ammoniumplatinchlorid 9,191 Procent Ammoniak in dem phosphorsauren Manganoxydul - Ammoniak.

Bei einem zweiten, mit 0,5 Grm. des Salzes angestellten, Versuche dieser Art wurden 0,604 Grm. Ammoniumplatinchlorid erhalten, und diese zeigen 9,138 Procent Ammoniak an. Das Mittel aus beiden Versuchen, 9,165 Procent, wurde als Ammoniak - Gehalt in dem phosphorsauren Manganoxydul - Ammoniak angenommen.

Da nun der Glühverlust, wie oben bemerkt, 24,3 Procent betrug, und von diesen 9,165 Procent durch das Ammoniak verursacht sind, so müssen 15,135 Procent für das Wasser in Rechnung gebracht werden.

Es war nun noch die Zusammensetzung des bei dem Glühen zurückbleibenden phosphorsauren Manganoxyduls zu erforschen. Zu dem Ende wurden 0,940 Grm. desselben in einer Digerirflasche durch Salzsäure aufgelöst, die Auflösung etwas mit Wasser verdünnt und durch Schwefelwasserstoff - Ammoniak das Mangan als Schwefelmangan gefällt. Nach einiger Digestion wurde dieses letztere auf ein Filter gebracht, und mit Wasser ausgesüsst, dem etwas Schwefelwasserstoff - Ammoniak zugesetzt war. Das Filter mit dem Schwefelmangan wurde noch feucht in einer Porcellanschale mit Salzsäure vorsichtig übergossen, das Manganchlorür durch Wasser aufgenommen und abfiltrirt. Aus dieser Auflösung wurde durch Kochen mit kohlensaurem Kali, Abdampfen u. s. w. das Mangan vollständig als kohlensaures Manganoxydul gefällt; getrocknet wog dasselbe 0,77 Grm. 0,723 Grm. wurden in einem Platintiegel einer heftigen Rothglühhitze ausgesetzt und dadurch 0,472 Grm. braunes Manganoxyd - oxydul erhalten. 0,77 Grm. des kohsauren Salzes würden daher 0,5013 Grm. gegeben haben,

und diese entsprechen nach *Rose's* Tabellen 0,46617 Grm. Manganoxydul.

Zur Controle versuchte ich auch die Phosphorsäure zu bestimmen. Zu diesem Behufe wurde die von dem Schwefelmangan getrennte Flüssigkeit etwas eingedampft und mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Hierbei schied sich Schwefel ab. Die von diesem getrennte und durch Ammoniak übersättigte Flüssigkeit fällte ich mit einer Auflösung von Ammoniumtalciumchlorid, welche durch Vermischen einer viel Salzsäure enthaltenden Auflösung von Talciumchlorid mit Aetzammoniak erhalten war. Der Niederschlag von phosphorsaurem Talkerde-Ammoniak wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgesüsst, welchem etwas Ammoniak zugegeben war, getrocknet und geglüht. Die dadurch erhaltene einfach phosphorsaure Talkerde wog 0,746 Grm. Nimmt man in derselben 63,329 Procent Phosphorsäure an, so entspricht die erhaltene Menge 0,427 Grm. Phosphorsäure.

In den zum Versuch angewandten 0,940 Grm. phosphorsauren Manganoxyduls wurden also nachgewiesen:

0,46617 Grm. Manganoxydul.
0,47243 „ Phosphorsäure.

0,93860.

Für 100 berechnet ergiebt sich:

49,592 Manganoxydul
50,258 Phosphorsäure

99,850.

Diese Zusammensetzung entspricht *einem* Mischungsgewichte Manganoxydul und *einem* Mischungsgewichte Phosphorsäure, also einfach phosphorsaurem Manganoxydul.

1 M. Gew. Manganoxydul	= 35,672
1 M. Gew. Phosphorsäure	= 35,692
1 M. Gew. phosphorsaures Manganoxydul .	= 71,364.

Der Rechnung nach müsste es bestehen in 100 aus:

49,9894 Manganoxydul
50,0106 Phosphorsäure.

100,0000.

Nach diesen Versuchen ergiebt sich die Zusammmensetzung des phosphorsauren Manganoxydul-Ammoniaks in 100 zu

37,857	Phosphorsäure	} = 75,700 phosphorsaures Manganoxydul,
37,843	Manganoxydul	
9,165	Ammoniak,	
15,135	Wasser,	
100,000.		

Sie entspricht ziemlich genau 1 M. G. Phosphorsäure, 1 M. G. Manganoxydul, ½ M. G. Ammoniak und 1½ M. G. Wasser:

1 M. Gew. Phosphorsäure	= 35,692
1 M. Gew. Manganoxydul	= 35,672
½ M. Gew. Ammoniak	= 8,590
1½ M. Gew. Wasser	= 13,500
1 M. G. phosphors. Manganoxydul-Ammoniak	= 93,454.

Diese Verhältnisse zu Grunde gelegt, würde das Salz in 100 bestehen aus:

38,192	Phosphorsäure	} = 76,364 phosphorsaures Manganoxydul,
38,172	Manganoxydul	
9,191	Ammoniak,	
14,445	Wasser,	
100,000.		

Auffallend musste es sogleich erscheinen, dass die Zusammensetzung dieses Salzes durchaus verschieden sich ergab von dem entsprechenden Talkerdesalze. In diesem letztern haben nämlich, sowohl *Lindbergson*, als auch *Riffault*, 1 M. G. Ammoniak gefunden. Ich habe die Abhandlungen dieser Männer nicht zur Hand, kann daher über den bei der Untersuchung befolgten Weg nicht urtheilen*).

*) Diese Abweichung ist bereits von *Wach* (im Jahrb. 1830. II. 290 ff.) sehr gründlich untersucht worden; die Resultate seiner Versuche stimmen recht gut zusammen mit den nachstehenden des Herrn Verfassers. (Vgl. auch *Berzelius* in seinem 11. Jahresber. Uebersetzung von *Wöhler* S. 147.) Interessant würde es vielleicht auch seyn, entsprechende pyrophosphorsaure und arseniksaure Manganoxydul-Ammoniaksalze kennen zu lernen. *D. H.*

Nach *Lindbergson* enthält das phosphorsaure Talkerde-Ammoniak in 100:

11,65 Ammoniak,
14,00 Talkerde,
48,90 Phosphorsäure,
25,45 Wasser,

100,00.

Diese Verhältnisse ergeben 1 M. G. Ammoniak, 1 M. G. Talkerde, 2 M. G. Säure und 4 M. G. Wasser.

Nach *Riffault* aber besteht das Salz aus:

13,880 Ammoniak,
16,808 Talkerde,
30,667 Phosphorsäure,
38,645 Wasser,

100,000;

und diesem Verhältnisse wird entsprochen durch 1 M. G. Talkerde, 1 M. G. Phosphorsäure, 1 M. G. Ammoniak und 5 M. G. Wasser.

Dieser Abweichungen wegen beschloss ich, mich selbst von der Zusammensetzung des Salzes zu unterrichten, und den Gehalt an Ammoniak auf eben beschriebenem Wege zu bestimmen.

Drei Versuche, welche ich mit einem aus Chlortalciumauflösung, phosphorsaurem Natron und Ammoniak bereiteten Doppelsalz anstellte, gaben genau übereinstimmend 55,6 Procent Glühverlust. Nach *Riffault* beträgt der Glühverlust 52,525 Procent, nach *Lindbergson* gar nur 37,1 Procent.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 0,5 Grm. des Salzes in einigen Grammen Wasser und etlichen Tropfen Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Das erhaltene Ammoniumplatinchlorid betrug 0,450 Grm. und diese zeigen 6,808 Procent Ammoniak in dem phosphorsauren Talkerde-Ammoniak an.

Bei einem zweiten Versuche wurden von 0,5 Grm. phosphorsaurem Talkerde-Ammoniak 0,453 Grm. Ammo-

niumplatinchlorid erhalten, aus welchen sich 6,852 Procent Ammoniak ergeben. Das Mittel beider Zahlen, = 6,830, ist als der Ammoniakgehalt in 100 Theilen des Doppelsalzes angenommen worden, und es ergiebt sich der Wassergehalt also zu 55,6—6,83=48,77 Procent.

Da es als ausgemacht anzunehmen ist, dass nach dem Erhitzen das phosphorsaure Talkerde-Ammoniak als einfach phosphorsaure Talkerde zurückbleibt, so ergiebt sich die Zusammensetzung desselben in 100 zu:

28,122 Phosphorsäure,
16,278 Talkerde,
6,830 Ammoniak,
48,770 Wasser,

100,000.

Dieses Resultat entspricht ziemlich genau:

1 M. Gew. Phosphorsäure	= 35,692
1 M. Gew. Talkerde	= 20,668
$\frac{1}{2}$ M. Gew. Ammoniak	= 8,590
7 M. Gew. Wasser	= 63,000
1 M. G. phosphors. Talkerde-Ammoniak	= 127,950

Hiernach berechnet würde es in 100 bestehen aus:

27,897 Phosphorsäure,
16,154 Talkerde,
6,714 Ammoniak,
49,235 Wasser,

100,000.

Es scheint sonach in der That gewiss, dass auch das phosphorsaure Talkerde-Ammoniak nur $\frac{1}{2}$ M. G. Ammoniak enthält, wie es bei dem phosphorsauren Manganoxydul-Ammoniak der Fall ist. Daher wird das Talkerdesalz jetzt richtiger zwei Drittel phosphorsaure Ammoniak-Talkerde mit Wasser, und das Mangansalz zwei Drittel phosphorsaures Ammoniak-Manganoxydul mit Wasser genannt werden müssen.

Die Bestimmung des Ammoniaks als Ammoniumplatinchlorid ist übrigens recht genau und lässt kaum etwas zu wünschen übrig. Das dazu erforderliche Platinchlorid muss indess aus chemisch reinem Platin bereitet seyn, da

ein Gehalt an anderen Metallen, namentlich an Iridium, die vollständige Ausscheidung des Ammoniaks verhindert. Es entsteht leichter auflösliches Ammoniumiridiumchlorid, welches durch Platinchlorid nicht zersetzt zu werden scheint.

Eben so ist die Bestimmung der Phosphorsäure durch Talkerde und Ammoniak in vielen Fällen anwendbar; denn ziemlich oft habe ich schon sehr geringe Mengen derselben auf diese Weise nachgewiesen und quantitativ bestimmt.

---

4. *Merkwürdige Erscheinung bei der Bereitung des des schwefelsauren Eisenoxydes,*

vom

Chemiker *Chr. Prückner* in Hof.

Im verflossenen Jahr (1831) wurde ich durch die, mir aus einer (jetzt nicht mehr genau erinnerlichen) Zeitschrift bekannt gewordene, Methode veranlasst, das oxydirte schwefelsaure Eisen, welches in meiner chemischen Productenfabrik in grösseren Quantitäten zum Gebrauch in Färbereien gefertigt wird, nach dieser zu bereiten.

Zu diesem Endzweck wurden ungefähr 30 Pfund eines braunen käuflichen Eisenoxydhydrats und gegen 70 Pf. rothes Eisenoxyd, sogenanntes Englischroth, zusammen an Gewicht 100 baierische Pfund, in fein gepulvertem Zustand, in einem geräumigen gusseisernen Kessel mit 150 Pfunden Schwefelsäure von 66° Baumé oder 1,84 specifischen Gewichts, übergossen und fortwährend mit einem Eisenstab untereinander gerührt.

Die Masse erwärmte sich in steigendem Grade, wurde dicker, und beiläufig nach einer halben Stunde so compact, dass das Umrühren nicht mehr möglich war.

Um die zum Theile schon geschehene Einwirkung der Säure auf das Eisenoxyd zu verstärken, wurde unter dem Kessel jetzt Feuer gemacht, worauf sich der dabei beschäftigte Arbeiter entfernte.

Eine viertel Stunde darauf, während welcher Zeit ich

die Masse selbst mit beobachtet hatte, rief mich der Arbeiter, mit der Bemerkung, dass der ganze Inhalt das Kessels brenne; ich eilte über diese sonderbare Erscheinung erstaunt hinzu, fand aber die ganze Umgebung in die erstickendsten schwefeligen Dämpfe gehüllt, die beinahe allen Zutritt zu dem Kessel hinderten.

Der Inhalt im Kessel selbst war in einer schreckbaren, heftig schäumenden Bewegung und im glühendesten Zustande; er glich vollkommen einem kleinen Vulkan. Faustgrosse Stücke wurden unter prasselndem Geplatz auf eine gefährliche Art glühend aus demselben in die Höhe geschleudert; einige in der Nähe des Ofens befindliche Fenster waren bereits zerschmettert, das Metall des Kessels beinahe bis an den obersten Rand im Rothglühen. Flammen selbst bemerkte ich im Kessel nicht; überhaupt war man nicht im Stande, längere Zeit Beobachtungen, des sehr beschwerlichen Einathmens der verbreiteten Gasarten wegen, anzustellen, die blos ausserhalb des Gebäudes durchs Fenster gemacht wurden.

Nach 6 bis 8 Minuten legte sich das Aufschäumen und Spritzen der Masse; die Dünste zerstreuten sich grösstentheils in dem luftziehenden Locale. Ich fand einen grossen Theil des Präparats bei meinem nähern Zutritt im ganzen Gebäude umhergeschleudert, den Rest des Productes glühend im Kessel

Nach dessen ziemlichem Erkalten bildete dieser eine harte, röthlichgelbe Salzmasse, mit anscheinend unverändert eingemengtem Englischroth, die fest im Kessel lag.

Durch Behandlung mit siedendem Wasser wurde diese zum Theile gelöst, und bildete eine schwefelsaure Eisenoxydauflösung, jedoch mit vieler freier Säure. Ein grosser Theil Eisenoxyd blieb mit derselben rothen Farbe wie das angewandte Englischroth zurück. Der Kessel selbst hatte sehr gelitten und bekam bald darauf Löcher, wahrscheinlich von Schwefeleisen, welches sich bei dieser mislungenen Arbeit gebildet hatte.

Ob vermittelst Englischroth die Fabrication des

schwefelsauren Eisenoxyds im Grossen von Anderen ausgeführt wurde, ist mir nicht bekannt; eine, nach diesem Unfall, im kleinern Verhältnisse von 1 Pfund Eisenoxyd (Englischroth) und 1½ Pfund Säure unternommene Arbeit zeigte blos die Erscheinung des Heisswerdens der gemengten Masse, lieferte aber, gegen die Angabe des Verfassers der Methode, auch bei diesem Ueberschusse von Oxyd, ebenfalls wie früher, nur eine, mit vieler Säure vermischte, Eisenauflösung, die zum technischen Gebrauche wenig tauglich war.

Nachschrift von Doebereiner.

Der Verfasser vorstehender Notiz, Hr. *Chr. Prückner*, Besitzer einer chemischen Fabrik in Hof, hat die von der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg im Jahre 1829 ausgeschriebene Preisfrage, die Fabrication der Soda betreffend, beantwortet und dafür den ausgesetzten Preis von 100 Ducaten erhalten. Aus der gekrönten Abhandlung, die Herr *Prüekner* mir gütigst mitgetheilt hat, ersehe ich, dass die von diesem kenntnissreichen Chemiker ausgemittelte Methode der Darstellung des Natrons im Grossen die vortheilhafteste ist, die wir bis jetzt kennen, und es wäre daher sehr zu wünschen, dass Herr *Prückner* geneigt seyn möchte, dieselbe zu publiciren, oder dass die Königlich Baierische Regierung demselben die zur Ausführung einer grossen Natronfabrik nöthige Unterstützung angedeihen lassen möchte, damit eine Sache von so grosser technischer Wichtigkeit nicht lange unbenützt bliebe.

---

5. *Ueber Platinoxyd-Natron und daraus bereiteten Platinmohr,*

von

J. W. Doebereiner.

Der weisse Niederschlag, welcher entsteht, wenn eine Auflösung von Platinchlorid, mit einem Ueberschusse von Kalkwasser vermischt, der Einwirkung des Sonnenlichts

ausgesetzt wird, ist nicht platinsaurer Kalk, wofür derselbe von *Herschel* gehalten wird, sondern eine Verbindung von nahe gleichen Atomen Platinchlorid, Platinoxyd und Kalk ($2\,Ca\,O + Pl\,Ch^2 + Pl\,O^2$).

Ein platinsaures Salz, nämlich platinsaures Natron, wird erhalten, wenn man eine, mit einem grossen Ueberschusse von kohlensäuerlichem Natron vermischte, Auflösung des Platinchlorides lange Zeit (2 bis 3 Tage) der Temperatur des kochenden Wassers aussetzt. Es erfolgt ein chromgelber Niederschlag, welcher $Na\,O + 3\,Pl\,O^2$ ist. Wird derselbe mit Ameisensäure in der Wärme behandelt, so tritt zwischen beiden Verbindungen eine tumultuarische Reaction ein; das Platinoxyd wird zu Platinmohr von ausgezeichneter Zündkraft reducirt, die Ameisensäure in Kohlensäure verwandelt, und das Natron bleibt, mit der unzersetzten Ameisensäure verbunden, in der Flüssigkeit aufgelöst. Wird der so erhaltene Platinmohr, statt mit destillirtem einfachen Wasser, mit Rosenwasser ausgewaschen und dann bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet: so entzündet er sich, oder vielmehr er wird glühend, wenn alles Wasser entfernt ist. Diess beweist, dass der Platinmohr aus dem Wasser das Rosenöl anzieht, (also in dieser Hinsicht wie Kohle wirkt) und dieses nachher bestimmt, sich zu oxydiren oder zu verbrennen. Holzspiritus wird von demselben flammend entzündet; unter einer mit Quecksilber gesperrten Glocke erfolgt die Entzündung mit furchtbarer Explosion, wobei die Glocke zertrümmert, und das Quecksilber fortgeschleudert wird.

---

6. *Reines Zinkoxyd*,

von

Ad. Duflos.

Unlängst wurden im Laboratorium des pharmaceutischen Institutes mannigfache Versuche angestellt, zur Erforschung eines praktischen Verfahrens, um aus käuflichem Zinkvitriol chemisch reines Zinkoxyd darzustellen. Folgendes bewährte sich als das zweckmässigste.

Eine beliebige Menge käuflichen Zinkvitriols wird in

der sechsfachen Menge Wassers gelöst, die Auflösung so lange mit gekörntem Zinke digerirt, bis eine abfiltrirte Probe durch Schwefelwasserstoffgas nicht mehr getrübt wird, dann von dem rückständigen Zink abgegossen und mit Chlornatronlösung*) versetzt, bis etwas der abfiltrirten Flüssigkeit durch Kaliumeisencyanid rein gelbroth, ohne Stich ins Grünliche, gefällt wird. Man setzt nun zu der Flüssigkeit so viel aufgelöstes kohlensaures Natron zu, dass nebst dem Eisenoxyd auch etwas Zinkoxyd gefällt wird, lässt das Ganze 24 Stunden, unter öfterm Umrühren, in Digestion, und prüft nach Verlaufe dieser Zeit etwas von der abfiltrirten Lösung mit Schwefelammonium. Ist der hierdurch entstehende Niederschlag nicht rein weiss: so setzt man abermals etwas kohlensaures Natron zu und digerirt von Neuem, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelammonium rein weiss gefällt wird.

Man filtrirt hierauf das Ganze, verdünnt mit der dreifachen Menge destillirten Wassers und fällt mit kohlensaurem Natron.

Der Niederschlag wird auf einem Seihetuche von reiner weisser Leinwand gesammelt und so lange mit heissem destillirten Wasser auswaschen, als noch eine Probe des Waschwassers, auf Platinblech verdunstet, einen, feuchtes Curcumapapier bräunenden, Fleck hinterlässt. Man presst dann aus, trocknet und glüht.

Das also erhaltene Zinkoxyd ist vollkommen rein, es wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten aber wieder weiss. Mit Borax giebt es in der äussern Löthrohrflamme ein farbloses Glas. Mit Schwefelammonium digerirt, wird seine Farbe nicht verändert; auch hinterlässt die abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen und Glühen auf Platinblech keinen alkalisch reagirenden Fleck. Die Auflösung in Salzsäure wird durch salzsauren Baryt nicht getrübt. Von kohlensaurem Ammoniak und kaustischem Kali wird es ohne Rückstand aufgelöst. Nur wenn der angewandte Vitriol talkerdehaltig war, bleibt im letztern Fall ein Rückstand von Talkerde zurück; denn diese kann durch das angegebene Verfahren nicht entfernt werden. Eine solche Beimischung kommt indess selten vor.

*) Das zu diesem und zu anderen Zwecken mit Vortheil anzuwendende Chlornatron bereitet man sich am schnellsten und leichtesten durch Zersetzung einer Auflösung von Chlorkalk mittelst kohlensauren Natrons und Abfiltriren der Flüssigkeit vom Niederschlage.

Zur organischen Chemie.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper,*

vom

Dr. *Reichenbach* zu Blansko.

Sechste Fortsetzung.

Das Kreosot.

Filtrirt man rohen Holzessig, so bemerkt man bald, dass die obersten Ränder des Seihepapiers *ölig fettig* sich einsäumen. Stellt man Holzessig einige Tage offen an die Luft zur Verdunstung, so sieht man darauf *Oelaugen* entstehen. Destillirt man Holzessig etwa zur Hälfte ab, so legt sich im wasserflüssigen Rückstande bei der Erkältung ein *Oel* am Boden an. Neutralisirt man Holzessig mit einem Alkali, so wird sogleich eine reichliche Menge braunes *Oel* darin frei. Löst man indifferente Stoffe, z. B. Kochsalz, Salpeter, Vitriol oder auch nur Zucker u. dgl., bis zur Sättigung in Holzessig auf, so erfolgt *Oelaussonderung*. Bringt man Holzessig in den Kreis der *Volta*'ischen Säule, so belegt sich der positive Drath reichlich mit *Oel*. Alles dieses giebt Zeugniss davon, dass in der sauren essighaltigen Flüssigkeit des Holzessigs *öliges Wesen* enthalten sey.

Nimmt man einen beliebigen Theer, gleichgültig von welchem Körper herrührend, giesst eine etwa gleiche Menge Wasser zu, erwärmt, schüttelt gut durch einander, und zieht nach einiger Ruhe das Wasser ab: so wird man, wenn man ebenso damit verfährt, wie mit dem Holzessig, ziemlich dieselben Erfolge erhalten, nämlich *Aussonderung des Oeles*, welches das Wasser demnach aus dem Theere aufgenommen haben muss.

In allen diesen Fällen kommen die gewonnenen Oele

durch einen auffallend heftig brennenden Geschmack überein. Um aus dem Holzessig das Oel möglichst unversehrt zu erlangen, schlage ich folgenden Weg ein: Ich erwärme denselben unverändert, wie er von der Verkohlung kommt, auf etwa 70 bis 80° C. und trage abtheilungsweis und unter fortwährendem Umschütteln (nicht Umrühren) so lange verwittertes Glaubersalz ein, bis ich finde, dass es sich nun nicht weiter darin auflösen lässt, sondern pulverig darin liegen bleibt, wozu eine grosse Menge desselben erforderlich ist. Nach kurzer Ruhe erhebt sich eine reichliche Menge braunen Oeles daraus, und schwimmt oben auf; der Holzessig aber, den ich aus Rothbuchen anzuwenden pflege, klärt sich und wird, wenn genugsam Glaubersalz aufgelöst wurde, so vollkommen entfärbt, dass er fast wie Wasser aussieht, wie braun er vorher auch gewesen seyn mochte. Die Menge des ausgeschiedenen Oeles beträgt etwa fünf vom Hundert des angewandten Holzessigs. Ich eile nun es abzuschöpfen, ehe es erkaltet, weil es dann so schwer wird, dass es selbst in dieser verdickten Flüssigkeit untersinkt.

Diess Oel nun ist ein Gemenge von allerhand empyreumatischen Substanzen, wovon ich Eine, die mir überaus interessant schien, auszusondern mir angelegen seyn liess. Von ihr und von der darüber geführten Arbeit Rechenschaft zu geben, sey nun der Zweck der gegenwärtigen öffentlichen Mittheilung.

Darstellungs-Verfahren.

Behufs ihrer Isolirung lasse ich erst das aus Holzessig gewonnene Oel an einem kühlen Ort ein paar Tage ruhen. Es scheidet sich oben etwas Holzessig aus, den ich wegnehme, und am Boden bilden sich reichlich Glaubersalzkrystalle, die ich mittelst Durchseihen durch Leinwand absondere. In das Oel trage ich so lange kohlensaures Kali ein, als unter Erwärmung und Umschütteln noch einiges Aufbrausen erfolgt. In der Ruhe setzt sich dann eine Salzlauge nieder, die ich aus der Arbeit entferne. Die ölige Flüssigkeit ist nun dickflüssiger gewor-

den; ich destillire sie für sich mit Wasser ab, mit Vorsicht gegen das Aufstossen und mit Rücksicht auf den reichlichen braunen Rückstand, dass er nicht auf's Neue an den Retortewänden verkohle. Das Destillat ist ein klares blassgelbes Oel, das an der Luft bald braun und undurchsichtig wird; ich menge es nun mit starkverdünnter Phosphorsäure, schüttle es damit mehrere Minuten lange tüchtig durcheinander, lasse ruhen und sich klären, und sondere die saure Flüssigkeit vom Oele wieder ab. Diess wiederhole ich mit frischem phosphorsauren Wasser ein zweites Mal, und wasche nachher das Oel so lange mit öfters erneutem reinen Wasser aus, bis dieses auf freie Säure nicht mehr reagirt. Hierauf setze ich wiederum eine Portion phosphorsaures Wasser zu, der Menge nach wenigstens so viel als Oel vorhanden ist, schüttle alles stark und anhaltend durcheinander, und destillire das Oel über dieses saure Wasser ab, mit der Vorsicht, das übergehende Wasser immer von Zeit zu Zeit in die Retorte zurück zu bringen. In der Vorlage findet sich das Oel fast farblos unter Wasser; ich löse es nach Beseitigung des Letztern jetzt in Aetzkalilauge von etwa 1,12 spec. Gew. kalt auf, lasse die Mischung sich klären, entferne davon etwas Eupion, das auf der Oberfläche nach der Klärung in einer dünnen Schicht erscheint, und bringe sie dann in einem offenen Gefäss über Feuer nach und nach zum Aufwallen. Dabei wird atmosphärischer Sauerstoff rasch absorbirt, der ein darin befindliches oxydables Princip zersetzt, ohne noch, so lange dieses vorhanden ist, das Oel selbst merklich anzugreifen, und die Mischung wird schwarzbraun, die ich sofort mit Schwefelsäure so lange versetze, bis das Oel wieder völlig frei wird, und von dem schwefelsauren Kali heiss abgeschöpft werden kann. Eine abermalige Destillation liefert wieder ein farbloses Oel in die Vorlage, mit Hinterlassung braunen harzigen Rückstandes, der nicht bis zur Trockene abdestillirt werden darf, um nicht neue Verkohlungsproducte zu erzeugen. Auflösung in Kalilauge, Erhitzen an der Luft, Abküh-

len, Zerlegen mit Schwefelsäure, Abschöpfen und behutsames Rectificiren wiederhole ich mehrmals hintereinander, so lange nämlich, als das gewonnene Oel, bei Mischung mit neuer Aetzkalilauge und Erwärmung, sich noch bräunt, und bis es hierbei helle bleibt, und nur blass röthlich wird. Die darauf folgende Zerlegung ist die letzte. Nun mische ich etwas weniges stark concentrirte Aetzkalilauge zu, die sich unter Umschütteln darin auflöst, so viel nämlich nur, dass die Mischung deutlich alkalisch reagirt, und destillire sie so lange, als das Uebergehende klar und ohne Gelb kommt. Das ganz farblose Oel, das an der Luft in mehreren Tagen keine Veränderung mehr zeigen darf, rectificire ich nun nochmals über einer Weingeistlampe für sich; dabei stösst es anfänglich und so lange, als noch Wasser mit übergeht, das sich aus dem Oel aussondert, und die Temperatur niederhält; sobald das Wasser verflüchtigt ist, hört das Stossen auf, und die Destillation, die bei Wassersiedhitze langsam von Statten ging, fängt nun an, weit höhere Hitze zu begehren. In diesem Zeitpuncte wechsle ich die Vorlage, fange nun das Destillat so lange auf, als es klar und rein übergeht, und weiche sorgfältig einem kleinen Rest in der Retorte aus, der durch beginnende Zersetzung an den sehr heissen trockenen Retortewänden sich auf's Neue zu bräunen beginnt, und die ganze Arbeit bei einiger Unvorsichtigkeit auf ihren Anfang zurück zu werfen droht. — Das auf diesem Wege gewonnene Oel, das sich als sehr eigenthümlich und selbstständig charakterisirt, finde ich, die Elementarzersetzung abgerechnet, einer weitern Zerlegung durch bekannte Mittel nicht mehr fähig, und sehe mich genöthigt, es als einen *neuen nähern Bestandtheil der Producte der trockenen Destillation organischer Körper* anzuerkennen.

Bis hierher habe ich die Bereitungsart *aus Holzessig* entwickelt; nun will ich aber sogleich auch die Darstellungsweise desselben Stoffs *aus Theer* auseinandersetzen. Gemeiner Holztheer wird erst für sich bis fast zur Trockene abdestillirt, soweit nämlich, bis der Retorterückstand zur

Consistenz des gewöhnlichen Schusterpeches sich verdickt hat; aber ja nicht weiter und durchaus nicht so weit, bis er sich aufbläht oder gar verkohlt. Geschähe diess gleichwohl, so müsste das Destillat einer nochmaligen Rectification unterworfen werden. Das nun gewonnene Theeröl pflegt, wenn man vorsichtig zu Werke ging, von selbst in zwei Oelschichten in der Vorlage zu erscheinen, welche durch eine Schicht saurer wässeriger Flüssigkeit, die in der Mitte liegt, getrennt sind. Gelingt diess, so bemächtigt man sich der untern schwerern, und entfernt das übrige Alles aus der Arbeit; gelingt es nicht, so giesst man zwar die wässerige Flüssigkeit weg, allein das vermischte Theeröl zieht man noch einmal, und zwar im Anfange so langsam als thunlich ab, und prüft dabei von Zeit zu Zeit das Uebergehende auf sein Eigengewicht. So lange es auf Wasser schwimmt, enthält es vorwaltend viel Eupion, und alles diess giebt man hinweg; erst wenn das Oel in Wasser untersinkt, sammelt man es, destillirt rascher, bis sich gegen das Ende hin weissgelbe schwere Nebel einstellen, welche von vorwaltendem Paraffin zeugen, und bei deren Eintritt man die Destillation einstellt. Nunmehr trägt man in das gewonnene Destillat unter Erwärmung und Umschütteln so lange kohlensaures Kali ein, bis das Aufbrausen bei neuen Zusätzen anfhört, und die Flüssigkeit neutral geworden, lässt ruhen, kühlen und klären, entfernt die entstandene Salzlauge, und destillirt das Oel auf's Neue, jedoch niemals bis ganz zur Trockene, und mit beständiger ängstlicher Obsorge, dass nichts an den Retortewänden sich anhänge, bräune und verkohle. Die ersten Antheile des Destillates schwimmen bisweilen nochmals auf Wasser; so lange diess Statt findet, werden sie als stark Eupion haltig weggethan. Die folgende, untersinkende, grössere Menge muss jetzt mit phosphorsaurem Wasser versetzt werden, dem soviel Säure zugesetzt wird, dass, nach fleissigem längern Umschütteln damit immer noch freie Säure vorwaltend bleibt. Man verfährt dann ganz so, wie ich beim Holzessigöl angab, waschend mit Säurewasser, mit reinem Wasser, destillirend über neues Säurewasser. Nun beginnt man mit dem Oele

die Auflösung in Aetzkalilauge von ungefähr 1,12 specifischen Gewichts in der Kälte, wobei sich nicht alles auflöst, sondern gewöhnlich ein guter Antheil darin enthaltenen Eupions in unreinem Zustand abscheidet, und sich entfernen lässt; man erkennt ihn an seinem blumenartigen Geruch, und wenn genugsame Kaliwaschungen damit vorgenommen worden, an mildem, fast unmerklichem Geschmacke. Die Kalimischung wird nun langsam bis zum Aufwallen an der Luft erhitzt, langsam abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse zerlegt, das freigemachte Oel heiss abgeschöpft, in die Retorte gebracht und mit denselben Vorsichtsmassregeln destillirt, deren schon Erwähnung geschah. Diese letztere Behandlung wird nun so lange wiederholt, bis die Mischung mit Aetzkalilauge nicht mehr braun bleibt, worauf dann die letzte Austreibung aus der Kalilauge, Waschen mit Wasser, bis dieses auf Lackmus nicht mehr reagirt, und die Destillation vollzogen wird. Man mischt nun eine kleinere Menge starker Aetzkalilauge zu, so viel nur, dass nach starkem und langen Umschütteln das Oel auf Curcuma enschieden alkalisch reagirt; nun folgt, vereint mit dem Alkali, abermals Destillation, jedoch nicht bis zur Trockene, sondern mit Erhaltung eines Retorterestes, der wenigstens der vier- bis fünffachen Menge der angewandten Kalilauge gleich kommt, und schliesslich jene Rectification für sich, bei welcher das erste, was Wasser mit herüber bringt, abgesondert und nur jenes Oel gewonnen, als wasserfrei angesehen und als rein und vollendet behalten wird, welches bei höherer Temperatur übergeht, ebenfalls mit Ausschluss des letztübergehenden, sobald sich der Rückstand zu färben beginnt, wie ich dieses schon bei der Darstellung aus Holzessig oben angegeben habe.

Beide ölige Auszüge, aus Holzessig, wie aus Theer, zeigen sich vollkommen ident. Das Bereitungsverfahren aus Holzessig gewährt grössere Sicherheit gegen Paraffin und Eupion, kämpft aber mehr mit den farbigen Bestandtheilen der Empyreumata; das aus Holztheer gewährt reichlichere und schnellere Ausbeute, erfordert aber grös-

sere Umsicht in der Darstellungsweise. Will man Thiertheer oder Steinkohlentheer anwenden, so fällt die Behandlung mit kohlensaurem Kali weg, und man hat grössere Sorgfalt auf die Trennung des Ammoniaks mittelst Phosphorsäure zu verwenden. Bei Thiertheer hätte man sich alsdann noch des Cholesterins zu erwehren, das meinen Nachweisungen zufolge darin vorkommt, und bei Steinkohlentheer bisweilen das Naphthalin zu vermeiden, das, wie ich früher gezeigt habe, in dem Falle darin ist, wenn die Dämpfe mit glühenden Röhren oder Gefässen in Berührung gekommen waren. Holztheer verdient also wohl den Vorzug, besonders Buchenholztheer, seiner grössern Einfachheit wegen, worauf man bei einem so verwickelten Gegenstand alle Rücksicht zu nehmen hat.

In allen diesen Fällen hat man mit der Schwierigkeit zu ringen, dass Wasser und Oel eine sehr verschiedene Siedhitze haben, und daraus ein unvermeidliches heftiges Stossen im Anfange der Destillation entspringt, dem man nicht gut durch metallene Retorten begegnen kann, weil sich an den Wänden nichts verkohlen darf, und die Destillationshitze doch sehr hoch gesteigert werden muss. Ich bequeme mich wider Willen, die ersteren roheren Arbeiten aus eisernen Retorten zu machen, und zu den späteren sehr grosser gläserner mich zu bedienen, die nur so hoch in Sand gesetzt werden, als die Flüssigkeit reicht, oben aber Umhüllungen von Tüchern, zum Schutze vor zu schneller Erkühlung, erhalten, ohne welches die Oeldämpfe in den Hals zu gelangen, beharrlich sich weigern würden; das Stossen, so lange es anfänglich dauert, bewache ich durch sorgfältige Feuerleitung, und steigere die Hitze erst, wenn es aufgehört hat.

Eine Beleuchtung dieses Verfahrens, nach Ursache und Wirkung, kann ich erst später folgen lassen, wenn ich zuvor die Eigenschaften des daraus hervorgegangenen Oels auseinandergesetzt haben werde, ohne deren Kenntniss jene unverständlich bleiben würde.

Da man ohne Worte nicht reden kann, das auf die

angegebene Weise dargestellte Oel aber ein beständiger und reichlicher Bestandtheil der Destillationsproducte organischer Körper ist, der eine weitgreifende Rolle spielt, wie die Folge zeigen wird, also sehr oft wird genannt werden müssen: so habe ich der Nothwendigkeit nicht auszuweichen vermocht, für den neuen Stoff auch einen neuen Namen einstweilen aufzustellen, bis einst eine systematische Nomenklatur ihn wieder unnöthig machen wird. Zu dem Ende bediene ich mich des Wortes *Kreosot*, und werde dessen Etymologie weiter unten zu rechtfertigen suchen.

Das Kreosot zeigt folgendes

Physisches Verhalten.

Es ist eine *farblose durchsichtige* Flüssigkeit. *Es bricht das Licht* ungewöhnlich stark, und sein *Lichtzerstreuungsvermögen* ist so gross, dass es hierin das Kohlensulphurid übertrifft und in eckigen Glasflaschen mit einer beständigen schönen Iris bald von dieser, bald von jener Seite prangt. Der hohe Grad dieser Eigenschaft allein reicht schon hin, es auszuzeichnen.

Sein *Geruch* ist durchdringend und unangenehm, aber nicht stinkend. In einiger Ferne wollen ihn die meisten Menschen dem Bibergeil auffallend ähnlich finden, was ich jedoch nicht zu erkennen vermag. In der Nähe ist er indess gänzlich davon verschieden, und mir hat es immer geschienen, ich nehme darin den des geräucherten Fleisches theilweise wahr. Er hängt sich sehr fest an alles an, und ist ziemlich dauernd.

Sein *Geschmack* ist erst höchst brennend und ätzend auf der Zunge, erzeugt sogleich Verletzungen darauf, wie ein starkes organisches Gift, und geht dann bei starker Vermischung mit Speichel hintennach ins Süssliche über.

Es fühlt sich schwach *fettig* an, und ist von der Consistenz eines etwas kühlen Mandelöles. Durch Erwärmung wird es dünnflüssig.

Sein *specifisches Gewicht* habe ich bei einem Barometerstande von $0{,}722^{m}$ und einem Thermometerstande von $+ 20^{\circ}$ C. gefunden $= 1{,}037$.

Seine *Capillaritätshöhe*, mit der des Wassers = 100 in einer Glasröhre von 1,5^{mm} lichten Durchmessers verglichen, fand ich bei einer Temperatur von 20° C. nur = 53.

Die räumliche *Grösse seiner Tropfen* suchte ich mit der der Wassertropfen zu vergleichen. Man weiss, dass diess von einer Menge Nebenumständen, Form, Geschwindigkeit, Ruhe, Temperatur u. s. w. abhängig ist. Wenn ich nun diese für beide Flüssigkeiten völlig gleich bestimmte, so bedurfte ich zur Ausfüllung eines Raumes, den 100 Wassertropfen bei einer Temperatur von + 20° C. ausfüllten, 261 Tropfen Kreosot. Da sich nun die Grössen der Tropfen verhalten umgekehrt wie ihre zu Erfüllung eines gegebenen Raumes nöthigen Mengen, so folgt, dass bei der bezeichneten Temperatur und unter dem 49. Grade nördlicher Breite den Wassertropfen = 1,000 gesetzt, das Volumen des Tropfens Kreosot = 0,383 ausfalle, also wenig über $\frac{2}{5}$ vom Volumen des erstern.

Die *Siedhitze* tritt ein bei 203° C. wenn das Barometer auf 0,720^{m}, und das Centesimalthermometer in der Luft auf + 20° steht.

Der *Gefrierpunct* erscheint bei — 27° C. noch nicht, vielmehr zeigt es bei diesem Kältegrade noch unveränderte Flüssigkeit.

Die *Ausdehnung bei der Erwärmung*, nämlich von 20° C. bis auf 203° C., in einer cylinderischen Glasröhre gemessen, erhebt sich von 100 auf 116, also nahehin auf ein Sechstel des ursprünglichen Volumens.

Auf Papier gebracht, zieht es nur langsam ein, breitet sich weit aus, erzeugt *Fettflecke*, die jedoch nach etlichen Stunden gänzlich verschwinden, oder sich über einem heissen Körper ohne allen Rückstand vertreiben lassen. Das Papier nimmt dabei nicht die geringste Färbung durch Einwirkung der Luft an; auch wenn man das getrocknete Papier nachher wieder mit Wasser benetzt, so bemerkt man kein Wiedererscheinen irgend einer Spur von Flecken.

Ein *Tropfen* auf einer Glasplatte *verdunstet* in etlichen Tagen gänzlich. Unter Ausschluss der Luft destillirt es ohne Rückstand und unverändert über. Unter die Luftpumpe neben Schwefelsäure gebracht, vermochte ich kein Wasser weiter daraus auszuziehen. Die Säure nahm aber Kreosotdämpfe aus dem ausgepumpten Raum auf, und färbte sich damit schön kermesinroth, besonders an den mit Säure blos benetzten Wänden der dazu genommenen Porzellanschale. Es kommt demnach dem Oel eine ziemliche Tension zu.

Es ist ein *Nichtleiter* der Elektricität.

Chemisches Verhalten.

Mit *Wasser* geht das Kreosot bei 20° C Temperatur zwei verschiedene Verbindungen ein, die Eine von $1\frac{1}{4}$ Th. Kreosot mit 100 Theilen Wasser, also eine Lösung von Kreosot in Wasser; und die Andere von 10 Theilen Wasser in 100 Theilen Kreosot, also eine Lösung von Wasser in Kreosot. In beiden Fällen war dazu starkes Umschütteln nöthig. Veränderungen in der Temperatur verändern dann diese Verhältnisse; wenn ich das Wasser bis zur Siedhitze erwärmte, so konnte ich unter fleissigem Umschütteln bis $4\frac{1}{2}$ Theile Kreosot darin auflösen, die jedoch beim Erkalten wieder bis auf jene $1\frac{1}{4}$ Theil herausfielen; erwärmte ich im andern Falle das Kreosot, so nahm es ebenfalls so lange mehr Wasser auf, bis die Mischung 100° C erreichte, wo dann das Wasser zu verdampfen begann, und von wo an, dessen Flüchtigkeit seine Verwandtschaft überwog. — Die erstere Mischung, die man *Kreosotwasser* nennen muss, unterwarf ich einigen näheren Untersuchungen. Ihr Geschmack ist sehr brennend, und hintennach süsslich, wie der des Kreosots für sich allein, nur schwächer. Ein Tropfen Kreosot in zehntausendfacher Verdünnung bringt noch merkliche Empfindung auf der Zunge mit Rauchgeruch hervor.

Lackmus und *Curcuma* werden von dem Kreosotwasser *nicht im geringsten verändert*, eben so wenig als von dem wasserhaltigen Kreosot und als von dem reinen

Kreosot selbst. Bringt man sehr kleine Antheile von Säure oder Alkali in die Wasserlösung oder in das Oel selbst, so wird deren Reaction nicht neutralisirt, und sie wirken sogleich auf die Pflanzenpigmente, wie sie es rein für sich zu thun pflegen; *es ist das Kreosot demnach weder ein Alkaloid, noch ein saurer Stoff, sondern gänzlich indifferent.*

Gleichwohl geht es nach beiden Polen zahlreiche und auffallende Verbindungen ein, und zeigt demnach eine sehr *stark amphotere Natur.* Die Versuche damit, die hier folgen, habe ich so angestellt, dass ich meist in etwa 200 Tropfen Kreosotwasser einen Tropfen von dem Reagens fallen liess und sogleich umrührte. — *Mangansäure* in Kreosotwasser getropft, büsst augenblicklich sein schönes Violet ein, und wird auf das braune Manganoxyd zurückgeführt. Um einen Tropfen Mangansäure, die in einem Trinkglase voll Wasser vertheilt ist, gänzlich zu zersetzen, bedarf es nur eines einzigen Tropfens Kreosotwasser. Der Niederschlag geht, wenn das Kreosotwasser im Ueberschusse vorhanden ist, bald citrongelb nieder, wahrscheinlich durch Eingehen des Kreosots in seine Zusammensetzung, und lässt sich dann für sich in Alkohol gelb auflösen. *Salpetersäure* in viel Kreosotwasser eingetropft wirkt weder kalt noch erwärmt darauf. *Schwefelsäure* eben so wenig. Wird davon in einigem Uebermasse zugetropft, so entsteht Trübung, welche nach einiger Ruhe der Klarheit in der Weise wieder Platz macht, dass das Kreosot sich unverändert ausscheidet und obenauf schwimmt; diese Erscheinung entspricht ganz der oben angegebenen Art der Austreibung des Kreosots aus Holzessig durch blose Verdickung des letztern und Wasserentziehung mittelst Lösung von Glaubersalz oder anderen Körpern darin. *Salpetersaures Silber* bewirkt sogleich keine Veränderung, nach einigen Stunden erst tritt langsame Reduction ein. *Salpetersaures Kobalt* ist ohne Einfluss. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* reagirt nicht. *Salpetersaures Quecksilberoxyd*, in Kreosotwasser eingerührt, wirkt anfänglich ebenfalls nicht; nach einer Stunde aber wird die Mischung

purpurroth und setzt einen schwarzrothen Niederschlag ab. Dieser lässt sich theilweis in Alkohol purpurfarbig auflösen; diese Lösung wird aber durch Salzsäure nicht gefällt, sondern in Goldgelb umgefärbt. Hierbei ist wohl nichts geschehen, als dass das Kreosot Sauerstoff aufgenommen und in eine rothe Substanz sich umgeändert hat, wovon ich später der Fälle mehr mittheilen werde. *Salpetersaures Blei* und *salpetersaures Uran* sind ohne Wirkung. Alle diese Verhältnisse weisen auf eine nicht sehr kräftige Verwandtschaft des Sauerstoffes zum wässerigen Kreosot hin. *Chlor* in Gasform durch Kreosotwasser geleitet, bewirkt sogleich Trübung, und rothes, niederfallendes Oel wird ausgeschieden, welches theils aus unverändertem, theils aus verändertem Kreosot besteht. *Bromwasser*, in grösserer Menge mit Kreosotwasser gemischt, bildet unverzüglich dieselben Erscheinungen von Trübung und Fällung von Oel mit gelbrother Farbe, wie Chlor. *Iodwasser* zeigt keine Reaction; aber Iodtinctur (Lösung von Iod in Alkohol nämlich) trübt sich nach einigen Minuten damit und bewirkt langsam eine dunkle Oelausscheidung, welche an den Gefässwänden sich absetzt. *Aetzkalilauge*, eingetropft, bewirkt, wie *Kalkwasser* und *Barytwasser*, keine alsbaldige Reaction; die Flüssigkeit bleibt klar und nimmt erst nach einigen Tagen einen gelblich röthlichen Farbenstich an, besonders die Kalilösung. *Bleiessig* und *Bleizuckerlösung* bringen in reinem Kreosotwasser keine Veränderung hervor; bisweilen erfolgt jedoch ein weisser, schmieriger Niederschlag, der sich von Alkohol und Weingeist leicht auflösen lässt. In diesem Fall ist das Kreosot noch mit einem Rückhalte von Ammoniak verunreinigt, zu dessen Entdeckung demnach das essigsaure Bleioxyd als gutes Reagens benützt werden kann. Die wässerigen Lösungen der *essigsauren Salze* von *Baryt*, *Bittererde*, *Zink*, *Quecksilber*, *Manganprotoxyd* und *Eisenoxyd* reagiren nicht. *Essigsaures Kupfer* giebt schwache Röthung; *essigsaures Silber* mischt sich klar und unverändert, und giebt erst nach einigen Stunden einen schwarzen, etwas schmierigen Silberniederschlag. Die *hydrochlorsauren Salze* fand ich fast wirkungslos, wenigstens

die der *Bittererde*, des *Quecksilbers* und *Zinnes*. *Salzsaures Gold* wird sogleich niedergeschlagen; das Kreosotwasser wird gelblich und das Gold fällt schwarz nieder; auf dem Filter gesammelt, erscheint es nicht regulinisch, sondern etwas schmierig, und hat also mit dem unveränderten Kreosot eine zusammengesetzte Verbindung eingegangen. *Salzsaures Platin* bildet in mehreren Tagen an den Glaswänden einen braungelben harzigen Absatz, während das Wasser gelb wird; Alkohol löst ihn gänzlich wieder auf. Unter den *schwefelsauren Salzen* sind unwirksam die Lösungen des *Alauns*, des *Kupferoxyds*, des *Manganprotoxyds* des *Nickeloxyds* und des *Eisenprotoxyds*; das *Eisenoxyd* dagegen trübt sich alsbald damit, und giebt einen rothbraunen Niederschlag, der sich an den Wänden festsetzt. Diesen habe ich untersucht. Er lässt sich, nachdem er abgesondert und abgewaschen worden, in Alkohol grösstentheils auflösen. Die Lösung ist rothgelb, und ein weisser pulveriger Absatz bleibt ungelöst zurück. Letzterer löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und giebt mit blausaurem Eisenkali einen reichlichen Niederschlag von Berlinerblau, bestand also aus schwefelsaurem Eisenprotoxyd, das bekanntlich durch absoluten Alkohol weiss wird. Erstere aber, die rothgelbe Alkohollösung nämlich, zeigte sich gegen die ähnlich geführte Reaction gänzlich eisenfrei; als ich den Alkohol von ihr abgeraucht hatte, hinterliess sie im Glas einen rothgelben trockenen harzigen Firniss, der die Zunge noch brennend afficirte. Der Hergang hierbei war also überhaupt der, dass sich das schwefelsaure Eisenoxyd durch das im Wasser gelöste Kreosot einen Theil seines Sauerstoffes entreissen und auf schwefelsaures Eisenprotoxyd zurückführen liess; durch Aufnahme dieses Antheils Sauerstoff wurde das Kreosot als solches zerstört, und in einen rothgelben harzartigen Körper umgeändert, von welchem ich später Gelegenheit nehmen werde, mehr zu sagen, da er in die Kette der empyreumatischen Substanzen gehört. Dieser verband sich mit dem Eisensalz und fällte sich vereint mit ihm aus der wässerigen Mischung aus. Da selbst die Salpetersäure für

sich nicht vermag, das im Wasser gelöste Kreosot zu oxydiren, so wird man wohl der prädisponirenden Verwandtschaft dieser Verbindung Theil geben müssen an dem Grunde der starken Affinität des schwefelsauren Eisenoxydes. Auf ähnliche Weise üben die meisten oxydirenden Körper ihre Wirksamkeit auf das Kreosotwasser aus, und die genaue Kenntniss der dabei eintretenden Wechselwirkungen ist darum von weiterm Interesse für die hierher bezüglichen Gegenstände, weil sie sich im Holzessig und Theer in ungemein vielen Fällen wiederholen und in das Praktische eingreifen. *Schwefelsaures Kupferammon* lässt braunes Kupferoxyd fallen. *Zwiechromsaures Kali* färbt das Kreosotwasser gelb und bildet langsam einen braunen Niederschlag, aus welchem Alkohol einen harzigen Auszug entnimmt. Wie lose das Kreosot nun überhaupt an das Wasser gebunden seyn mag, da es sich schon durch blose Verdichtung mittelst anderer löslicher Körper daraus austreiben lässt: so ging es doch mit keinem der aufgezählten Salze eine Verbindung ein, in der es sich unverändert hätte niederschlagen lassen.

Die zweite Wasserverbindung, die von 100 Theilen Kreosot mit 10 Theilen Wasser nämlich, habe ich nicht besonders studirt; sie wird in vielen Fällen mit denen des reinen Kreosots übereinstimmende Reactionen zeigen.

Nach dieser vorläufigen Schilderung der Eigenthümlichkeiten des neuen Körpers und seines Verhaltens in wässeriger Lösung wende ich mich zu den ihm in seinem reinen Zustande zukommenden Verwandtschaften zu den *einfachen negativen Stoffen.*

Zum *Sauerstoffe* zeigt das reine Kreosot eine seiner wahrscheinlichen Elementarzusammensetzung nur schwach entsprechende etwas matte Affinität. Es lässt sich durch einen brennenden Span auf seiner allgemeinen Oberfläche nicht entzünden, es wäre denn, man erhitzte es zuvor stark. Dagegen brennt es an einem eingesetzten Dochte willig, entwickelt jedoch dabei einen überaus starken *Russrauch.* Auf einem Platinlöffel bis zur Ver-

dampfung erhitzt und entzündet, brennt es mit Heftigkeit ab, und hinterlässt keinen, oder höchstens kaum bemerkbaren Rückstand. Es lässt sich an der Luft zum Sieden bringen, und bleibt dabei längere Zeit unverändert klar und farbenlos; erst mit einiger Andauer des Siedens fängt es an rosenfarben und nach und nach röthlich zu werden. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur habe ich es mehrere Wochen lang der freien Luft und den Sonnenstrahlen ausgesetzt, ohne dass es sich dabei sichtbar verändert hätte. Es theilt also nicht die Eigenschaft der gewöhnlichen empyreumatischen Oele, an der Luft bald zu gilben, sich zu bräunen und zu verdicken, sobald es nur ganz rein ist. Man kann es selbst mit *rothem Bleioxyde*, so wie mit *Manganhyperoxyd* sieden, ohne dass es diesen Sauerstoff entzöge, noch sich veränderte. Auch *Kupferoxyd* wird im Sieden nicht reducirt, sondern mit chocoladebrauner Farbe aufgelöst. Erst *rothes Quecksilberoxyd* wirkt auf das Kreosot; kalt zwar nicht, erwärmt aber tritt es bald ein Mischungsgewicht Sauerstoff an dasselbe ab, und büsst seine rothe Farbe ein; erhitzt man es dann bis zum Sieden, so wird das Quecksilber völlig reducirt; das Oel geht dabei vom Rothen ins Braune über, nimmt an Dickflüssigkeit zu, und wenn man das Zugeben von Oxyd erneuert und fortsiedet, so wird die ganze Flüssigkeit zuletzt in ein Harz umgeändert, das beim Erkalten trocken, spröde und zerreiblich ist und das kein Kreosot mehr enthält. — Der *Salpetersäure* entreisst es ihren Sauerstoff mit Heftigkeit. Wird ein Tropfen Säure von 1,230 sp. G. in das Oel gebracht, so entsteht Erwärmung, Entwickelung von rothen Dämpfen, und die Flüssigkeit wird rothgelb, bleibt jedoch klar. Wird ein Tropfen rauchender Säure von 1,450 angewandt, so wird er mit fast explosiver Heftigkeit der Reaction, Erhitzung und Entwickelung rother Dämpfe aufgenommen, wobei die Flüssigkeit, in etwa zwanzigfacher Menge, beim Umrühren durchaus dunkelbraun wird, aber klar bleibt. Wird umgekehrt ein Tropfen Oel in die Säure gebracht, so wird er bei der von 1,230 dunkelbraun und

salbendick; bei der von 1,450 aber muss es vorsichtig aufgegeben werden, weil das Zusammentreffen mit Umherspritzen verbunden ist. Gleiche Mengen von rauchender Salpetersäure und Kreosot rasch zusammengeschüttet, stossen grosse Wolken rother Dämpfe aus, erhitzen sich bedeutend, und schleudern sich augenblicklich im ganzen Arbeitsraum umher.

Chlor, in Gasform durchgeleitet, wird verschluckt und färbt das kalte Oel rothgelb, erst blass, nach und nach intensiv. Ein Theil davon raubt demselben Wasserstoff, bildet Salzsäure, die man riecht, und bringt den gelbrothen harzigen Körper durch Oxydation hervor; ein anderer Theil verbindet sich, wie es scheint, unmittelbar mit dem Kreosot, in welcher Mischung dann das Harz sich gelösst befindet. Letzteres, destillirt, giebt wieder reines Kreosot mit schwarzbraunem öligen Rückstande. Dieses behandelte ich nun nochmals mit einem Strome Chlorgas und erhielt wieder denselben Erfolg von einer theilweisen Zersetzung des Kreosots.

Brom, eingetropft, mischt sich mit Zischen, Erhitzung, Aufkochen und heftigem Ausstossen von Bromdämpfen. Die Mischung wird rosenroth und verändert sich an der Luft nicht.

Iod wird kalt reichlich aufgelöst, und giebt eine braunrothe Mischung, die das Sieden verträgt.

Phosphor wird kalt in hinreichender Menge aufgelöst, um das Oel im Dunkeln leuchtend zu machen. Bei Erwärmung bis zum Schmelzen des Phosphors wird ziemlich viel davon aufgelöst, die Mischung dunkelgelb und unverändert beim Erkalten.

Schwefel wird schon kalt in geringer Menge langsam aufgelöst. Erwärmt bis zum Sieden löst sich mehr auf und färbt das Kreosot grün. Beim Abkühlen verschwindet diese grüne Farbe allmälig durch Blassgelb bis fast zur Farblosigkeit, ehe Schwefel frei wird, der sich nach der Entfärbung erst reichlich und in Krystallen ausscheidet. Hundert Theile Kreosot lösen bis zum Sieden und bei Fortsetzung desselben bis zur Sätti-

gung 37 Theile Schwefel auf, wobei jedoch oft gut umgerührt werden muss. Die Mischung wird erst gelb, grün, dann aber braun und rothbraun, bleibt jedoch klar. Bei der geringsten Abkühlung fällt sogleich flüssiger Schwefel zu Boden, und wenn die Temperatur unter die Schmelzhitze des Schwefels gesunken ist, füllt sich die ganze Flüssigkeit mit Schwefelkrystallen an.

Selen wird kalt nicht merklich gelöst, doch nach einigen Tagen, die es im Kreosot verweilt, an den Kanten roth. Bei der Erhitzung löst sich etwas davon auf, während des Siedens entweichen Selendämpfe, und bei der Erkältung fällt dasselbe fast alles wieder heraus.

Von den *einfachen positiven Stoffen* habe ich das Verhalten des *Kalium's* beobachtet. So wie es eingebracht wird, entwickelt es sogleich reichliche Luftblasen, überzieht sich weiss mit Kali, und verschwindet sammt diesem langsam im Oel. Diess geschieht selbst dann, wenn man letzteres unmittelbar vor dem Versuch eine Zeit lang frisch siedet, um alles möglichen Falls seit seiner Bereitung eingesogene Wasser gänzlich zu verjagen. Das Oel wird dabei dickflüssig; wendet man dabei mässige Erwärmung an (die jedoch leicht zur Entzündung des Kalium's führt, wenn man nicht behutsam ist, und dann durch die Hitze Zerstörungen verursacht), so beschleunigt und verstärkt man die Oxydation und Auflösung des Kalium's dergestalt, dass das Oel bei der Wiedererkaltung in der Dickflüssigkeit bis zum Fadenspinnen gelangt. Geschieht diess an offener Luft, so bräunt es sich dabei; geschieht es aber bei abgehaltener Luft und im Wasserstoffgase, so bleibt die Mischung farblos. Bringt man nun solches dickflüssig gewordenes Kreosot, in welchem Kalium endlich nicht oder kaum mehr merkbare Bläschen entwickelt, und von dem man nun denken könnte, dass sein möglichen Falls verlarvter Rückhalt von Wasser durch das Kalium zersetzt wäre, in die Retorte und destillirt es vom Kali ab, so erhält man das Kreosot fast alles wieder in der Vorlage, wasserklar, dünnflüssig, und mit allen seinen vorigen Eigenschaften, während nur ein klei-

ner Rest im Kali hängen bleibt und sich in steigender Hitze bei ihm verkohlt. Bringt man in das Destillirte neues Kalium, so tritt die Oxydation und Blasenentwickelung mit derselben Lebhaftigkeit ein, wie zuvor, und ich habe das Ende dieser Reaction immer wieder dann erreicht, wenn das Oel dickflüssig geworden durch Aufnahme einer übergrossen Menge erzeugten Kali's. Während es hiernach keine Wahrscheinlichkeit für sich hat, dass die Oxydation des Kalium's durch einen Rückhalt von Wasser bewirkt werde, so muss die Erklärung dieses Herganges bis zu einer Elementaranalyse des Kreosots verschoben werden.

Natrium geht denselben Weg wie das Kalium; es verträgt dabei eine Erwärmung bis zur Schmelzung des Metalles, überzieht sich nicht mit Oxyd, sondern bleibt während seiner Auflösung ziemlich blank. Bringt man schnell hintereinander eine genügende Menge frisch geschnittener Natriumscheibchen in das Oel, so entsteht eine solche Erhitzung darin, dass das Natrium schmilzt und sich in Kugeln vereinigt. Die entstehende Auflösung von Natron wird so dickflüssig, dass man kalt das Gefäss umkehren kann, ohne auszufliessen. Destillirt man sie, so erscheint reines Kreosot wieder in der Vorlage, und das Natron bleibt schwarz mit etwas zersetztem Kreosot im Rückstande.

(Fortsetzung folgt.)

---

2. *Ueber das Eupion*

vom

Dr. *Reichenbach.*

(Auszug aus einem Brief an den Herausgeber.)

Bei den mancherlei Verwickelungen, in denen das Eupion mit dem Kreosot in den Theeren steht, konnte es bei den vielen Untersuchungen, die ich über das Letztere anstellte, nicht fehlen, dass ich auch das Erstere von manchen neuen Seiten kennen lernte. Die darüber gesammelten neuen Beobachtungen und Fortschritte in

einer Erkenntniss werde ich, so wie ich etwas Zeit gewinne, in eine besondere Abhandlung zusammengeordnet, Ihnen für das Jahrbuch einliefern. Das Wesentliche davon ist wohl, dass es mir gelungen ist, das Eupion noch auf einen höhern Grad von Reinheit zn bringen; ich fand nämlich noch einen kleinen Rückhalt von Kreosot in demselben auf, der ihm im Ausdrucke seiner Eigenthümlichkeiten fühlbar nachtheilig wird. Den letzten Winter kam ich damit auf das specifische Gewicht von 0,70 bis 0,695; diesen Winter aber glückte es mir bereits das Eupion auf die sehr auffallende Leichtigkeit von 0,65 zu steigern, so dass es jetzt nicht blos den Aether, sondern selbst die Blausäure hierin weit übertrifft. Vielleicht bin ich noch nicht an der Grenze mit diesem interessanten Körper, der nun einen überaus angenehmen Blumengeruch angenommen hat. Bei Gelegenheit einer Wiederholung der Arbeiten von *Bussy* und *Lecanu* über die Destillation des Pflanzenöles fand ich, dass die Producte dieser Destillation im Wesentlichen keine andere, als die aller trockenen Destillation organischer Körper überhaupt sind, dass sie aus Eupion, Paraffin, Kreosot u. s. w. bestehen, was man alles zusammen füglich Oeltheer nennen kann, und dass der wenige Unterschied von anderen Theeren grösstentheils darin besteht, dass ein Theil Oel unverkohlt mit übergeführt wird, ein anderer Theil aber zerlegt mit übergeht, namentlich viel Oelsäure und Margarinsäure, und endlich, dass auch in geringer Menge einige eigenthümliche Stoffe auftreten, wie diess die trockene Destillation jedes andern organischen Körpers in abgeänderter Weise bewirkt; immer aber bleiben obige Substanzen die vorwaltenden und zwar nimmt darunter das Eupion eine bedeutendere Stelle ein, als ich es bei irgend einer Verkohlung noch gefunden. Die trockene Destillation des Oeles wird sich daher ganz vorzugsweise zur Darstellung des Eupions benützen lassen, eben so die des Talgs; und es leidet keinen Zweifel, dass die Leuchtkraft und Russlosigkeit der Dochtflamme dieser Körper ganz vornehmlich auf Rech-

nung des sich dabei so reichlich bildenden Eupions zu setzen sey. Eine Revision meiner Arbeit über das Eupion, seine Verwandtschaften und die daraus hervorgehenden weiteren Beziehungen erfordern jedoch eine geordnete Zusammenstellung, die ich Ihnen bald zu liefern hoffe. u. s. w. —

---

3. *Chemische Untersuchung der Lohbrühe und der Eichenrinde*,

von

H. Braconnot *).

Aufgefordert eine vergleichende Untersuchung des Lohauszugs und der Lohbrühe (Jusée) zu unternehmen, hat *Braconnot* in dieser Beziehung eine Reihe von Versuchen angestellt, woraus sich mehrere interessante Resultate ergeben haben, von den im Nachfolgenden das Wesentliche im Auszuge mitgetheilt werden soll.

Untersuchung der Lohbrühe.

Diese Flüssigkeit, welche bekanntlich durch Maceration der bereits durch das Gerben erschöpften Rinde mit Wasser erhalten und zur Aufschwellung der Häute verwandt wird, ist braun und schmeckt zuweilen so sauer wie Essig; im gegenwärtigen Falle besass sie nicht diese Stärke und lieferte bei der Destillation nur eine geringe Menge gerbähnlich riechenden Essigs. Bis zur Syrupsdicke verdampft, erstarrt sie nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse, welche aus einem, der Eichenrinde fremden, und den grösten Theil der in der Lohbrühe enthaltenen fixen Bestandtheile ausmachenden, Kalksalze besteht. Nach dem Auspressen zwischen einem Seihetuch, und weiterer in angemessener Weise vorgenommenen Reinigung, besitzt es eine sehr weisse undurchsichtige Farbe, wenig Geschmak und enthält keinen essigsauren Kalk. Es krystallisirt in höhligen, körnigen Mas-

---

*) Aus den *Ann. de Chem. et de Phys.* T. L. S. 376 ff. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos.*

sen, oder in blumenkohlähnlichen Auswüchsen, welche oft mit sehr zarten Nadeln besetzt sind. Der Wärme ausgesetzt, schmilzt es, und erfordert ungefähr 21 Theile kalten Wassers zur Auflösung. Die Lösung wird durch basisch essigsaures Blei nicht gefällt.

Um die Säure auszuscheiden, wurde die Lösung des Salzes vorsichtig mit Oxalsäure versetzt. Die filtrirte Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen eine krystallinische Masse, welche sich in Alkohol mit Hinterlassung eines Talkerdesalzes löste. Dieses Salz war eine Verbindung derselben Säure mit Magnesia, es war minder lösslich als das Kalksalz und schmolz nicht in der Wärme. Durch Verdampfen der alkoholigen Lösung wurde eine fixe, zähe, unkrystallisirbare Säure erhalten, deren Verbindungen mit Kali, Natron und Ammoniak ebenfalls nicht krystallisiren, selbst wenn ein Ueberschuss von Säure gegenwärtig ist; dasselbe findet mit Baryt, Strontian, Bleioxyd und Thonerde Statt. Dagegen erzeugt sie mit Magnesia, den Oxyden von Kobalt, Nickel, Quecksilber, Silber, Kupfer und Eisen Salze, welche mit der grössten Leichtigkeit krystallisiren. Das Zinkoxydsalz erfordert mindestens 50 Theile kalten Wassers zur Auflösung.

Aus allem diesem geht hervor, dass diese Säure dieselbe ist, welche der Verfasser bereits vor ungefähr 19 Jahren unter dem Namen *Nancy-Säure* kennen gelehrt hat. Um diese Säure mit leichter Mühe aus der Lohbrühe auszuziehen, giebt der Verf. folgendes Verfahren an. Man klärt die Flüssigkeit mit Eiweis, verdampft dann dieselbe zur Consitenz eines dicken Syrups, setzt diesen einige Tage hindurch bei Seite und trennt dann die angeschossenen Krystalle durch allmäliges Auspressen zwischen Leinwand von der übrigen Flüssigkeit. Man bringt die also erhaltenen braunen Krystalle durch Erwärmung und Zusatz von wenigem Wasser zum Schmelzen, lässt von Neuem krystallisiren, presst abermals aus, und wiederholt diese Operation so lange, bis das Salz fast entfärbt ist. Man löst es nun von Neuem im warmen Wasser auf, fügt etwas Thonerdehydrat, dann Thierkohle

hinzu und giesst die heisse Flüssigkeit auf ein Filter. Das Filtrat ist klar und farblos, durch Digestion mit Kalkhydrat wird die Magnesia ausgeschieden und durch Verdampfen ein sehr reines Kalksalz erhalten, woraus man durch Oxalsäure die Säure abscheidet.

Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, erleidet die also erhaltene Säure schon bei einer Temperatur, welche den Siedepunct des Wassers wenig übersteigt, eine anfangende Zersetzung und entwickelt stechende, zum Husten reitzende Dämpfe. Die Producte seiner Destillation sind ein braunes empyreumatisches Oel und eine saure unkrystallisirbare Flüssigkeit, deren Säure weder Essigsäure, noch Nancysäure ist, denn sie ist fix, und erzeugt mit Zinkoxyd ein leicht lösliches zähes Salz. Das Barytsalz krystallisirt ebenfalls nicht, wohl aber das Magnesia- und Kalksalz, dessen Lösung durch basisch-essigsaures Blei nicht getrübt wird.

Die unkrystallisirbare Mutterlauge der Lohbrühe, woraus der nancysaure Kalk und die nancysaure Magnesia heraus krystallisirt ist, enthält noch Kali, Ammoniak, und wahrscheinlich auch Eisen und Mangan mit Nancysäure und Essigsäure verbunden, ferner Gerbstoff, Extractabsatz (*Apothema* von *Berzelius*) und eine gummiähnliche Substanz.

Untersuchung der Eichenrinde.

Diese Rinde ist bis dahin nur in Betreff der Ausmittelung ihres Gerbestoffgehalts untersucht worden.

Versetzt man die Abkochung der getrockneten Rinde mit einem Ueberschusse von Kali, so behält sie ihre Klarheit bei und es wird kein Niederschlag erzeugt. Verdünnte Salpetersäure trübt ebenfalls die Durchsichtigkeit der Abkochung nicht; giesst man aber, nachdem sie mit Kali alkalisch gemacht worden ist, Salpetersäure hinzu: so lagert sich eine reichliche Gallerte ab, welche Pectinsäure ist, woraus hervorgeht, dass die Eichenrinde eine ansehnliche Menge Pectinsäure enthält.

Setzt man zu der alkalischen Abkochung, anstatt Salpetersäure, Essigsäure zu, so lagert sich ebenfalls Gallerte

ab, diese löst sich aber nach dem Auswaschen vollständig auf und liefert eine schleimige, Lackmus röthende Flüssigkeit, welche beim Verbrennen einen alkalischen Rückstand hinterlässt.

Ammoniak fällt nicht die Abkochung der Eichenrinde, selbst nicht, wenn man Salpetersäure zu der Mischung fügt. Um das Pectin aus der Eichenrindenabkochung zu scheiden, engt man diese zur Syrupsconsistenz ein und verdünnt sie mit ungefähr ihrem halben Volum Alkohol, wodurch eine reichliche Menge gallertartiger Substanz abgeschieden wird. Diese wurde auf dem Seihetuche so lange mit Alkohol gewaschen, als derselbe sich noch färbte, und dann getrocknet. Mit Wasser in Berührung gebracht, wird sie mit Hinterlassung eines Rückstandes von Gerbestoff-Kalk und Magnesia gelöst. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess nach der Verdampfung bis zur Trockene eine vollkommen durchsichtige, an der Luft unveränderliche, sehr zerbrechliche, fast geschmacklose Substanz, welche sich in kaltem Wasser mit Leichtigkeit löste. Sie ähnelt dem Gummi, ohne dessen klebende Eigenschaft zu besitzen, denn sie trennt sich von dem Abdampfgefässe von selbst, in breiten Blättern, nach Art der alkalischen pectinsauren Salzen. Um die Ueberzeugung zu erlangen dass dieses Pectin der Eichenrinde kein Gummi zurückhalte, wurde die Lösung mit Kalkhydrat versetzt und das Gemeng einer gelinden Wärme ausgesetzt, um alles Pectin in pectinsauren Kalk zu verwandeln; die filtrirte Flüssigkeit war farblos, wie Wasser, und enthielt nur Kalk.

Das Pectin der Eichenrinde scheint mit dem, welches die Iohannisbeergallert erzeugt, identisch zu seyn. Wiewohl ersteres viel leichter vom Wasser aufgelöst wird, als das, welches man aus den meisten Früchten erhält, so ist es doch auch nicht ganz frei von Verunreinigungen, denn ungeachtet seines faden Geschmacks, erzeugt doch schwefelsaures Eisenoxyd ein bläuliches gelatinoses Präcipitat darin, obgleich es vom thierischen Leime nicht getrübt wird. Es enthält, wie es scheint, eine mit Kali, Kalk und Man-

gan verbundene vegetabilische Säure, denn es hinterlässt in der That nach der Verbrennung mineralisches Chamäleon, welches das Wasser schön smaragdgrün färbt und durch Salzsäure lebhaft roth wird.

Es scheint nicht, fährt der Verfasser fort, als ob das Pectin beim Gerben wirksam sey, denn es bleibt in der durch thierischen Leim gefällten Abkochung der Eichenrinde zurück; da man es in der Lohbrühe nicht wiederfindet, so ist es ausser Zweifel, dass es sich freiwillig in Pectinsäure verwandelt, wie denn auch in der That *Berzelius* diese gelatinose Säure auf der Aussenseite eines im Gerben begriffenen Stückes Leder beobachtetet hat.

Aus dem in Alkohol löslichen Theile des Eichenrindenextractes, welcher im Wesentlichen aus Gerbestoff besteht, hat der Verfasser, durch Behandlung desselben mit Thonerdehydrat, Zinn, Kalk- oder Talkerde, Zucker ausgeschieden, welcher nach Behandlung mit Thierkohle fast farblos erscheint, einen reinen Geschmack besitzt, Eisensalze nicht schwärzt, aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Von diesem in Alkohol löslichen Theile des Eichenrindenextractes bemerkt Herr *Braconnot* ausserdem, dass er in Aether unlöslich zu seyn scheine, Kali, Kalk, Magnesia, Eisen- und Manganoxyd enthalte, und bei der Destillation Pyrogallussäure liefere, wie die reinsten Gerbestoffarten, welche man sich bis jetzt habe verschaffen können. Versuche, um daraus die vom Verfasser Corticin und von *Berzelius* Apothema genannte Substanz durch Magnesia abzuscheiden, waren ohne Erfolg; auch wurde das Wasser von diesem Extracte nicht merklich getrübt selbst nach wiederholten Auflösungen und Abdampfungen während Gerbestoff aus Galläpfeln durch eine solche Behandlung vollständig in Apothema verwandelt wird.

In einer Note zu dem vorhergehenden Aufsatze theilt Herr *Braconnot* noch folgende Bemerkungen über das Pectin mit.

Wenn in obigem Fall Essigsäure die Pectinsäure nie

derschlägt, so muss diese Wirkung der Gegenwart einiger fremden Substanzen zugeschrieben werden, denn ich habe mich überzeugt, dass die alkalischen pectinsauren Salze, wenn sie rein sind, von den meisten vegetabilischen Säuren nicht zersetzt werden. Fügt man nämlich einer Auflösung von saurem pectinsauren Ammoniak Essig-, Citron-, Aepfel- und Gallussäure oder einen Aufguss von Galläpfeln im Ueberschusse zu: so bleibt sie klar und es entsteht darin kein Niederschlag; wird aber etwas Kalkwasser, oder eine geringe Menge von einem erdigen Salz oder einer Mineralsäure der Mischung hinzugefügt, so erstarrt sie vollständig zu einer durchsichtigen Gallerte. Ueberdem ist auch frisch gefällte Pectinsäure in vegetabilischen Säuren nicht merklicher löslicher, als in reinem Wasser.

Ich habe das Pectin in allen frischen Baumrinden, welche ich untersuchte, in mehr oder minder grossen Mengen gefunden; unter diese gehören die Rinde von *Acer pseudoplatanus*, *Cytisus laburnum*, *Fagus sylvatica*, *Populus alba*, *Ilex aquifolium*, *Gymnocladus canadensis*, welche eine beträchtliche Menge Saponin enthält; dann die Rinde von *Liquidamber styraciflua* und *Cornus mascula*, welche eine so grosse Menge von Gerbestoff liefern, dass man sich wundern muss, sie nicht in der Schwarzfärberei oder zur Bereitung der Tinte angewandt zu sehen.

Wie mir scheint, so ist das Pectin in den Gerbestoffhaltigen Rinden in überwiegend reichlicher Menge vorhanden, z. B. in der Rinde der Fichten, Tannen und wahrscheinlich aller Bäume aus der Familie der Coniferen.

Ich muss indess eingestehen, dass es mir nicht möglich gewesen ist, die Gegenwart des Pectins oder der Pectinsäure in dem ausgepressten Safte der Mohrrüben und Runkelrüben zu constatiren, wiewohl nach der Erklärung, welche Herr *Payen* von den Processen bei der Zuckerfabrication aus Runkelrüben gegeben hat, der pectinsaure Kalk dabei eine wichtige Rolle spielen soll. Ueberdem habe ich auch bereits seit langer Zeit erkannt, dass der Niederschlag, welcher bei der Klärung des Runkelrübensaftes durch

Kalk entsteht, lediglich von der Verbindung dieser Base mit einer eiweissartigen Substanz herrührt, welche der von mir im *Helianthus tuberosus* entdeckten ähnlich ist, keineswegs aber mit dem gewöhnlichen vegetabilischen Eiweisse vermengt werden darf, von der sie sich durch abweichende Eigenschaften deutlich unterscheidet. Sättigt man, nach Abscheidung dieser Substanz aus dem Runkelrübensafte durch Salpetersäure, die Flüssigkeit mit Kali im Ueberschusse, so entsteht dann beim Zusatze von Salpetersäure kein weiterer Niederschlag. Uebrigens glaube ich *nicht*, dass man die Gegenwart freier Pectinsäure in dem ausgepressten Rückstande der Runkelrüben in Zweifel ziehen könne, denn man erhält durch Digestion dieses Rückstandes mit ammoniakhaltigem Wasser eine Flüssigkeit, woraus Mineralsäuren eine durchsichtige Gallerte in reichlicher Menge absondern.

Zur Meteorologie.

1. *Ueber eine merkwürdige Meteor-Nacht*,

von

Rudolph und *Wilhelm Brandes.*

In der Nacht vom 12ten auf den 13ten November dieses Jahrs beobachteten wir hier eine merkwürdige Naturerscheinung, nämlich eine ausserordentliche Zahl von Feuerkugeln. Noch spät am Abend bot der Himmel gar Nichts dar, was uns auf aussergewöhnliche Ereignisse hätte schliessen lassen können, und wir würden das grosse Schauspiel, welches an demselben bald sich darstellen sollte, nicht bemerkt haben, wenn die Nachtwache auf den Gradirhäusern der Saline, von der auffallenden Erscheinung mächtig angeregt, uns nicht geweckt hätte. Wir geben hier eine kurze Darstellung dieser Erscheinung, die gewiss an vielen und weit entfernten Orten beobachtet worden ist, so wie wir dieselbe wahrgenommen haben.

Von 8 Uhr Abends bis 12½ Uhr Nachts war der Himmel mit Strichfederwolken leicht bedeckt. Um 12½ Uhr beobachtete man in nordwestlicher Richtung einen hellen Streif, nicht weit oberhalb des Horizontes, welcher gegen fünf Minuten anhielt und dann wie in eine Wolke sich auflöste. Der Himmel wurde von Westen her heller und heller, und jetzt fielen eine Menge Feuerkugeln. Bei dem anhaltend heitern, sternenhellen Himmel und dem schönen Mondscheine, war dieses ein ungemein grossartiges Schauspiel. Es war nicht das Erscheinen einer Feuerkugel das Ausserordentliche dieses Phänomens, denn Feuerkugeln sind so selten nicht, sondern das anhaltende, ununterbrochene Auftreten derselben; so wie eine verlöschte, war eine neue wieder da, oft standen zugleich drei und vier am Himmel, und dieses währte bis zum Morgen 7 Uhr, oder bis die Tageshelle zu stark war, um noch das Licht der Feuerkugeln bemerken zu können.

Gegen 3 Uhr des Morgens stellte sich ein leichter Nebel ein, gegen 6 Uhr nahm derselbe zu, hielt am 13ten fast den ganzen Tag an und löste sich Nachmittags in Nebelregen auf.

Diese Feuerkugeln zeigten sich am ganzen Himmel, bald hier bald dort; ihre Richtung war meistens von O nach W. Die grössten, welche wir sahen, waren wie kleine Leuchtkugeln aus einer Rakete geschossen, die meisten aber kleiner und erschienen ungefähr wie Sterne erster Grösse. Im Anfange der Erscheinung soll die Grösse der Kugeln aber viel bedeutender gewesen seyn, und einige selbst die Grösse des sichtbaren Mondes gehabt haben. Meistens hinterliessen die Feuerkugeln in der Richtung ihrer Bahn einen matten Schweif, welcher wohl eine Minute lang und darüber anhielt, und dann nach und nach verschwand; vielleicht war der anfangs beobachtete Streif ein von einer grössern Feuerkugel zurückgelassener Schweif.

Die Feuerkugeln selbst hatten theils ein glänzend weisses Licht, theils ein etwas ins Röthliche spielendes. Ohnerachtet die Nacht vom Mondscheine sehr erhellt war, so ver-

breiteten sie beim Platzen doch stets einen hohen Grad von Glanz und Erhellung.

Die im Allgemeinen ostwestliche Bahn war vorzüglich bei den kleinen mehrmals ziemlich senkrecht.

Die sämmtlichen beobachteten Feuerkugeln erloschen, bevor sie auf die Erde fielen.

Am 12ten Abends stand das Thermometer im Freien auf + 4,5° R., Nachts um 2 Uhr auf + 3,2° und am 13ten Morgens um 6 Uhr auf 0°. Das Barometer zeigte am 12ten Morgens 8 Uhr 27″ 9‴,4 bei + 5°,6 R.; um 2 Uhr Nachmittags 27″ 9‴,1 bei + 6,7°; Abends 8 Uhr 27″,9‴,8 bei + 6,5°; am 13ten Morgens 4 Uhr 27″, 8‴,3 bei + 6,3°; Morgens 8 Uhr 27″,9‴5 bei + 4°; Nachmittags 2 Uhr 27″,10‴,7 bei + 5°,3. Von da an blieb das Barometer im Steigen.

---

2. *Beiträge zur nähern Kenntniss der Sternschnuppen-Nacht vom 12ten auf den 13ten November 1832,*

vom

Dr. *J. Noeggerath.*

In der Erinnerung der Bewohner der Rheinprovinzen lebt kein Beispiel von solchen zahlreichen, grossartigen und ausgezeichneten feuerigen Erscheinungen am Himmel, wie die Nacht vom 12. auf dem 13. November 1832 darbot. Wahrhaft schreckenerregend war dieses Auftreten von Sternschnuppen, Sternschüssen, Feuerkugeln und verwandten Phänomenen; dieselbe Nacht bot solche in allen Formen und Grössen dar, welche *Brandes* und *Benzenberg* uns zu unterscheiden gelehrt haben. Die feuerigen Meteore dieser Nacht waren aber nicht blos in den preussischen Provinzen am Rheine sichtbar, sondern wurden auch in sehr entfernten Gegenden wahrgenommen. Nach Zeitungsnachrichten, welche mir zu Gesichte gekommen sind, beobachtete man dieselben in Frankreich (Calvados- und Orne-Departement), in Belgien (Brüssel und Lüttich), zu Frankfurt am Main, Stuttgart, Carlsruhe,

Berlin und Warschau*). Die politischen Nachrichten, welche in der gegenwärtigen Zeit die Tageblätter so sehr beschäftigen und erfüllen, sind wohl Ursache, dass aus entfernteren Gegenden die Notizen über jene meteorische Erscheinungen so sparsam mitgetheilt worden sind. Meine Zeit hat es mir übrigens auch nicht gestattet, eine sehr grosse Anzahl von Zeitungen darauf durchsehen zu können. Vielleicht sind noch viele Nachrichten anderweit mitgetheilt, welche mir unbekannt geblieben sind. Vielleicht sind auch die Phänomene an entfernteren Puncten nicht mit einer gleichen Auszeichnung sichtbar gewesen, wie bei uns, und haben daher weniger die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die dürftigen Nachrichten, welche aus Frankreich und aus Belgien vorliegen, lassen indess doch voraussetzen, dass unser Phänomen in diesen Ländern in ähnlicher Grossartigkeit bemerkt worden ist, wie am Niederrheine.

Wenn man sich in der Geschichte solcher Erscheinungen nach einem ähnlichen grossartigen Parallele-Phänomen umsieht, so tritt dem Suchenden vorzüglich dasjenige entgegen, welches *A. von Humboldt***) in der Nacht vom 11. zum 12. November 1799 (also eine Nacht früher wie das unserige, ebenfalls im November-Monate) mit *Bonpland* in Cumana beobachtet und beschrieben hat. Das Phänomen wurde zugleich gesehen in Cumana, Portobello, Guiana, Bahama, Nain zu Labrador, Lichtenau in Grönland und Itterstädt bei Weimar; auf einem Raume von 921,000 Geviertmeilen erschienen die Meteore gleich funkelnd. Vielleicht ergiebt es sich noch, dass die Erscheinungen vom 12. auf dem 13. November 1832 in einer ähnlich grossen Verbreitung sichtbar waren.

Ich gehöre zwar nicht zu den Glücklichen, welche das Phänomen selbst gesehen haben. Es schien mir aber

---

*) Ein paar rheinische Zeitungen hatten die Erscheinung für ein Artillerie-Manoeuvre erklärt.

**) *Reisen* u. s. w. Uebersetzung II. S. 284 f. Sonst hat noch *Chladni* (Feuermeteore. S. 88. f.) Nachrichten von denkwürdigen Sternschnuppen-Nächten zusammengestellt.

doch interessant, nähere Nachrichten darüber zu sammeln. Genaue wissenschaftliche Beobachtungen, etwa Messungen von Höhen und Bahnen der Meteore, sind zwar meines Wissens in unseren Gegenden nicht gemacht worden; aber auch die Bemerkungen von glaubwürdigen Augenzeugen schienen mir schon der Mittheilung werth. An und für sich geben sie wenigstens ein allgemeines Bild von der Art und Weise, wie die Erscheinungen bei uns sichtbar gewesen sind, und führen zu Schlüssen, welche, wenn sie auch grade keine neuen Momente zur Würdigung der wahren Natur jener räthselhaften Phänomene darbieten können, doch in mannigfacher Beziehung dasjenige bestätigen und vervollständigen, was in der neuern Zeit über die Eigenthümlichkeit der Sternschnuppen und Feuerkugeln von bewährten Naturforschern aufgestellt worden ist. Vielleicht ergänzen und erläutern sich durch die nachfolgenden Mittheilungen andere, die wir gewiss aus verschiedenen Gegenden noch in physikalischen Zeitschriften zu erwarten haben. Man kann es im Voraus nicht übersehen, wozu dergleichen Aufzeichnungen nützen können, und daher halte ich es für besser, in solcher Rücksicht eher mehr und vielleicht etwas Zweckloses zu thun, als zu wenig. Unter den sehr vielen Nachrichten, welche mir vorliegen, wähle ich jedoch nur diejenigen aus, auf welche ich ein grösseres Vertrauen setzen kann, und die sich durch ein vorzügliches Detail auszeichnen. Leider findet sich aber noch Manches nicht Uebereinstimmende darin *). Nachstehendes ist das Ergebniss dieser Auswahl.

Aus einer Zeitungs-Nachricht von *Köln* entnehme ich Folgendes: „In der Nacht vom 12. zum 13. November bot der Himmel in unserer Nähe ein anziehendes Schauspiel dar. Gegen zwei Uhr Morgens schwang sich, nach den Aussagen mehrerer Schiffer, die vor der Stadt liegen, und einiger anderer Zeugen, eine glühende Kugel von Norden her,

*) Die Nachrichten aus Lüttich, welche die Zeitungen enthielten, sind so seltsam poetisch ausgeschmückt, dass man mir die Unterlassung des Wiederabdruckes derselben gerne verzeihen wird.

mit einem ausserordentlich langen Kettenschweife (?), und schien südwärts in der Richtung von Rodenkirchen in den Rhein fallen zu wollen; allein auf einmal schwang sich dieselbe in einem Bogen wieder empor und verlor sich nach der Gegend des Siebengebirges hin. Tausend und aber tausend leuchtende Funken sprühete dieselbe aus, welche die ganze Luft erhellten. Ausserdem entstiegen, theils nach der nördlichen, theils nach der östlichen Gegend Raketen ähnliche Leuchtkörper, die, einen langen Schweif hinter sich lassend, plötzlich verschwanden. Bis gegen fünf Uhr Morgens dauerte dieses Schauspiel und die wetterleucht-ähnlichen Erhellungen der Luft fort".

Ein Augenzeuge in *Düsseldorf* schrieb Folgendes: „Mich floh der Schlaf. Ungewöhnliches Erhellen der Stube lockte mich ans Fenster. Es war 12 Uhr, der Mond schien sehr helle, die Luft war ganz ruhig, der Himmel wolkenleer, das Thermometer stand auf 0; die niedere Luftschicht war mit Dünsten geschwängert, die besonders im Westen ordentliche Nebel bildeten. In dieser Gegend sah ich fast alle Secunden Sternschnuppen fallen. Was die ausserordentliche Helle erzeugte, waren einzelne Feuerkugeln, die, in Zwischenräumen von 8 bis 10 Minuten, aus allen Richtungen kamen, einen Theil des Horizontes durchstrichen, und dann mit einem erhöheten hellen Scheine — so wie aus Raketen geworfene Leuchtkugeln, mit denen sie die grösste Aehnlichkeit hatten — verlöschten. Diese Lufterscheinungen hielten mich bis 3 Uhr munter; sie scheinen aber noch lange fortgewährt zu haben, da noch welche des Morgens 6 Uhr gesehen worden sind".

Der Herr Regierungsrath *Arndts* schrieb mir aus *Düsseldorf* noch Folgendes: „In allen Theilen des hiesigen Regierungs-Bezirkes bis zur holländischen Grenze hin, hat man die Erscheinung beobachtet*). Die Angaben darüber sind zwar abweichend, stimmen aber darin überein, dass eine grosse Anzahl Sternschnuppen, die bei ihrem Zerplatzen ein schönes bläuliches, den Leuchtkugeln ähn-

*) Nachrichten aus *Cleve* sind mir darüber auch von dem dortigen Bürgermeister Herrn *Heister* zugegangen.

liches Licht verbreiteten, in jener Nacht, von 1 bis 6½ Uhr, die Luft in allen Richtungen durchkreuzten, dass die Mehrzahl derselben und der verbreitete helle Schein der Richtung von Nordosten nach Südwesten folgte. — Ein hiesiger Einwohner will während zwei Stunden, in welcher er die Erscheinung beobachtete, 267 einzelne Meteore gezählt haben. — Im Kreise *Lennep* will man einen scheinbar 20 Ellen langen Lichtstrahl, welcher in der Form einer schmalen Stange und in horizontaler Richtung von der Westseite her sich an den Mond anzulehnen schien, während 15 Minuten beobachtet haben*), dem gegen Südwesten hin und herschiessende Feuerkugeln gefolgt seyen. — Ein Knistern oder Getöse hat man nirgends während der Erscheinung beobachtet. — Zwei Landleute, die sich in jener Nacht auf dem Wege nach Düsseldorf befanden, erzählten, dass bei dem Zerplatzen der Sternschnuppen der ganze Himmel mit Feuer erhellt worden, welches plötzlich in Strahlen und Massen zur Erde herabgeschossen sey, so dass sie sich wie in einem Feuerregen befunden hätten. An einer Stelle des Wegs, in der Nähe des Düsselbachs, wären sie von einem solchen Strahlenfeuer umgeben gewesen, dass sie ganz ausser sich gerathen wären, und ihnen vor Beklemmung und Athemsnoth der Schweiss ausgebrochen sey. — Ein ähnliches Herabschiesssen feuriger Strahlen will man auch im Dorfe *Hamm* (bei Düsseldorf) bemerkt haben**). — Diese Erscheinungen haben bei sehr heiterm Himmel Statt gefunden, und gegen halb sieben Uhr, wo sie aufhörten, ist ihnen ein starker Nebel gefolgt."

*) Ob diese Dauer nicht überschätzt seyn mag? Soll es vielleicht *Secunden* heissen?

**) Aus dem Calvados- und Orne-Departement berichtete der *Pilote de Calvados* unter anderen: „*A plusieurs reprises et pendant deux heures entières l'atmosphère, qui était dans un état serein, a été sillonnée d'une quantité innombrables d'étincelles, formant une sorte de pluie de feu*". Ferner heisst es, man sage, an einigen Orten seyen die Funken bis zur Erde niedergefallen, welches aber nur eine optische Täuschung gewesen zu seyn scheine.

Dem Herrn Studiosus juris *Siemers* aus Münster verdanke ich folgende, auf seine eigene Beobachtung gegründete, sehr genaue Schilderung des Hergangs: „Es war in der Nacht vom 12. auf den 13. November, als ich mit dem Schnellwagen die Tour von *Schwelm* nach *Lennep* machte, wo sich folgende Lufterscheinung zeigte. Um die Zeit, als die Dämmerung eintrat, war die Luft schon ziemlich helle, aber in der Richtung nach Südwest sah ich mehrere sich aufthürmende Wolken, ganz ähnlich Gewitterwolken. Eine von ihnen, welche besonders schwarz und zackig war, zog meine Aufmerksamkeit vorzüglich auf sich, und ich dachte, dass es die Nacht bestimmt regnen würde. Wie sich die Wolken verzogen haben, weiss ich nicht, denn ich gerieth in Schlaf. Als ich erwachte, war der ganze Aether wolkenleer, Mond und Sterne erhellten das Dunkel der Nacht fast zum Tage. Später, gegen 12 Uhr, stieg aus den Thälern ein dichter Nebel hervor, der jedoch so niedrig blieb, dass weder Mond noch Sterne etwas von ihrem Glanze verloren. Schon längere Zeit hindurch war mir die ausserordentliche Menge von Sternschuppen auffallend gewesen, welche ununterbrochen mit hellem Scheine herab fielen, als plötzlich gegen halb ein Uhr, nachdem schon mehrere Male der Himmel wie vom Blitz erleuchtet geschienen hatte, in der Nähe des Wupper-Flusses eine, dicht am Zenith, in einiger Abweichung nach Nordwest, entstandene, leuchtende Kugel von der scheinbaren Grösse der Mondscheibe die ganze Gegend gleich einem heftigen Blitze erhellte, jedoch in wenigen Secunden ohne alle Spur wieder verschwand. Kaum waren 10 Minuten nach dem Verschwinden dieses Feuerklumpens verstrichen, als mehrere Feuerkugeln, bald einzeln, bald mehrere zusammen, Leuchtkugeln in Raketen ähnlich, von verschiedener Grösse, an allen Puncten des Himmels mit kurzen Unterbrechungen von 1—2 Minuten, und oft noch kürzer, mit einem glänzenden Schein alle Gegenstände erleuchteten und kurz darauf verschwanden. Die meisten entstanden oben in der Luft und fielen mit einem langen Schweife von Funken, deren Glanz ins Bläuliche oder Blaugrünliche spielte, in einer

Parabel herab; andere verschwanden, jedoch ohne irgend eine Spur, oder stiegen von den unteren Regionen auf und platzten nach kurzer Dauer ihres Erscheinens. Die Stelle, an welcher sie verschwanden, blieb bei vielen für einige Secunden mit einem matten bläulichen Glanze bezeichnet, brennendem Weingeist ähnlich, und dieser Glanz verbreitete sich in einem schmalen Streifen, gleich fliessendem Wasser durch die Luft. Die Dauer des ganzen Meteors betrug 3 Stunden, bis gegen 3 Uhr, und ich selbst mit meinem Reisegefährten sah mehrere hundert der beschriebenen Kugeln, welche zuletzt bei dem immer dichter und höher aufsteigendem Nebel, der endlich sogar den ganzen Mond mit einem Hof umgab und verdunkelte, immer seltener wurden und zuletzt ganz zu erscheinen aufhörten. Erst später erfuhr ich, dass das Herabfallen der Kugeln jedesmal mit einem Krachen verbunden gewesen seyn soll, welches mir bei dem Getöse des Schnellwagens nicht vernehmbar gewesen war."

Aus einem Brief an mich von dem K. Bergmeister Hrn. *Schulze* in *Düren* entnehme ich Folgendes: „Mehrere Personen in der Stadt und bis 5 Stunden von hier konnten mir nur allgemein von Blitz-ähnlichen Erscheinungen erzählen, die sie besonders gegen SO bemerkt hatten. Endlich fand ich an dem hiesigen Kreiswundarzt *Mühlau* und an dem Elementarlehrer *Büttgenbach* bessere Beobachter. Was beide mir angegeben, will ich wortgetreu berichten."

„*Mühlau* wird in der merkwürdigen Nacht zwischen 12 und 1 Uhr von zwei Männern nach Winden, einem Dorf $1\frac{1}{2}$ Stunden südlich von hier, gerufen, und reitet in Begleitung dieser Männer, auf deren Zeugniss er sich mit beruft, um $1\frac{1}{2}$ Uhr hier weg. Vor dem Holzthor, im Freien, wird er zuerst die Blitze gewahr. Seine Begleiter sagen ihm, dass sie das Feuer schon gegen 10 Uhr bemerkt hätten. *Mühlau*, früher schlaftrunken, ermuntert sich nun mehr, und wenige Minuten Weges vor dem Thore wird er, bei übrigens mond- und sternenhellem Himmel, südlich und hoch über dem Horizont eine ovale milchblaue Wolke gewahr, die scheinbar 6 Morgen gross gewesen, deren

lange Axe sich von WSW nach OSO erstreckt hat. Während er noch eine Strecke von etwa 80 Ruthen, bis zur grossen Brücke, langsam fortreitet, sind aus dieser Wolke gegen 100 raketenartige Blitze gefahren, die anfänglich streifenartig gebildet, aber gegen das Ende eine Keulenform angenommen haben. Am untern Ende dieser sackförmigen Gestalt sey das Licht bläulich gewesen, in der Mitte des Streifens röthlich und am Anfang oder Ursprunge desselben weisslich. Nicht allein so lange *Mühlau* auf der Strasse, also westlich, fortritt, hat er diese Wolke zur Seite gehabt, sondern auch wie er jenseits der Brücke links gewendet und das Ruhrufer aufwärts verfolgt hat, und wie er an die sogenannte Fingerhutsmühle gekommen, etwa $\frac{1}{8}$ Stunde von der Brücke aufwärts, (gegen S) neben der Ruhr, habe er diese Wolke schon hinter sich gehabt. Da, nach meinen ausdrücklichen Fragen, diese Wolke, als er noch westlich gegangen, ziemlich weit von seinem Zenith gewesen, so muss dieselbe entweder nach Nord gezogen seyn, oder sie ist unterdessen verschwunden, als der Beobachter sie im Rücken geglaubt hat, denn sonst hätte sie noch vor ihm in Süd bleiben müssen. Ich vermuthe aus Allem, dass sie sich verzogen, und *Mühlau* die Aufmerksamkeit darauf verloren, weil sich ihm eine andere überraschende Erscheinung gezeigt hat. Wie er nämlich an der genannten Mühle um 2 Uhr ankommt, fällt, ihm westlich, über Schwarzenbroich hin, eine Feuerkugel nieder, die scheinbar grösser als der Vollmond gewesen, und wie sie schon den Horizont berührt und sich unter denselben gesenkt hat, ist gleichwohl auf dieser Stelle des Untergangs eine solche Helle geblieben, dass er einen verlornen Groschen hätte neben sich finden können. Er ist mit seinen Begleitern stehen geblieben, um das Ende dieses Schauspiels abzuwarten, welches von ungefähr einer Minute Dauer war. Nachher haben sich nur die raketenähnlichen Lichtstreifen wiederholt, wie er sie vom Anfang an gesehen, und die sich über den ganzen südlichen Himmel, hauptsächlich an dem südöstlichen verbreitet haben. Es seyen Zeitintervallen von 2 bis 5 Minuten gewesen, wo

man nichts wahrgenommen; dann hätten sich kleine Sternschnuppen gezeigt, und auf diese sey jederzeit die Hauptentladung durch eine Menge der grossen Strahlen erfolgt, die oft 3 Minuten gedauert. Dieser periodische Wechsel sey eben sowohl an der vorerwähnten Wolke bemerkbar gewesen, wie an dem übrigen feuerregenden Himmel; auch seyen die Erscheinungen an dem übrigen Himmel mit denen der Wolke gleichzeitig gewesen, nur viel schwächer, als in dieser. Den Rückweg hat *Mühlau* nicht bei Nacht gemacht. — Man sagt, bei Manheim, einem Dorfe zwischen hier und Bergheim, sey in dieser Nacht eine Feuerkugel auf die Erde gefallen, wobei man einen Knall wahrgenommen. Bei dem Fallen der Kugel hinter Schwarzenbroich will auch *Mühlau* ein ungewöhnliches Getöse bemerkt haben; er getrauet sich aber nicht zu behaupten, dass es von dem Meteore gekommen."

„Der Lehrer *Büttgenbach* geht in der besagten Nacht von dem Hofe *Lützler* nach *Frenz*, $\frac{1}{2}$ Stunde nordöstlich von *Weisweiler**) und bemerkt die grossartigen Sternschnuppen, von denen ihm andere Leute auf dem Lützeler Hofe schon erzählt hatten, und was er bis zum Selbstsehen für Fabel gehalten. Er geht langsam vorwärts, um die Erscheinung desto besser zu beobachten; der Himmel ist klar gewesen, obgleich der Mond einen kleinen Hof gehabt. Diess fiel mir auf, und ich suchte durch Fragen herauszubringen, ob sich dieser Hof mit *Mühlau's* Wolke vergleichen liesse, deren Grösse ungefähr einem Mondhofe von gewöhnlichem Durchmesser gleichkommen möchte. Aber *Büttgenbach* konnte nichts von einer Wolke sagen, sondern beschrieb den innern Abstand des Ringes vom Mondrande zu zwei Vollmondbreiten und den Ring selbst an zwei Zoll breit; hiernach wäre der scheinbare Durchmesser der äussern Grenze des Hofes = $3\frac{2}{3}$ oder 4 Grade gewesen. Diesen Kreis um 1 Uhr 10 Minuten (nach *Büttgenbach's* Taschenuhr) betrachtend, entfährt demselben plötzlich ein

*) Weisweiler liegt etwa 8 Stunden von Düren.

heller Streifen von 15 Minuten scheinbarer Breite, von ausserordentlichem Glanz und senkt sich gegen SW nieder, aber ohne Getöse und ohne den Horizont zu erreichen. Der scheinbare Abstand vom Horizonte sey 30 Fuss (ungefähr 20 Grade) gewesen; die Erhellung habe dem Tage geglichen und abgenommen, so wie sich das Meteor während einer Minute nach und nach verdunkelte. Das langsame Vergehen habe zwar auf der ganzen Länge Statt gefunden, aber zugleich sey auch das Verschwinden vom Entstehungspuncte bis gegen das Ende fortgeschritten. Eine Kugelform habe *Büttgenbach* nicht bemerken können, und auch an den übrigen Raketen kein sackartiges Ende, wohl aber, dass sehr viele Strahlen sich an ihrem untern Ende in eine Menge Funken zertheilten, die an Glanz den Strahl übertroffen. Er will öfters sehr helle Sterne bemerkt haben, die, wenn er sein Auge darauf geheftet, endlich gefallen seyen, aber entstehen habe er einen solchen Stern nicht gesehen. Nach welcher Richtung eine solche Sternschnuppe entstanden, nach der sey sie auch, mit alleiniger Ausnahme des grossen Meteors um 1¼ Uhr, gefallen, was denn auch anzeigt, dass sie alle senkrecht gefallen sind. Dass erscheinungslose Zwischenräume von einigen Minuten Zeit Statt gefunden haben, darin stimmt *Büttgenbach* mit *Mühlau* überein; aber ersterer will die kleinen Sternschnuppen nicht als Vorläufer der grösseren, den Horizont erhellenden bemerkt haben. Da *Büttgenbach* am Morgen zu Düren seyn musste, hat er sich vor 5 Uhr von Frenz wegbegeben, und auf dem Wege sah er die Fortdauer des Feuersprühens bis die letzten Sterne durch den angebrochenen Tag verschwanden. Um 6¼ Uhr hat sich derselbe auf der Strasse, ¼ Stunde diesseits Langerwehe, befunden, und hier bemerkte er nordwärts eine kleine Feuerkugel von 15 Minuten scheinbarem Durchmesser, welche sich nach der genannten Weltgegend ohne Knall fortbewegte, und lange vorher, ehe sie den Horizont erreichte, verschwunden ist. Gegen 7 Uhr ist etwas Nebel entstanden, welcher sich südlich von Gürzenich (an der Strasse nach Düren liegend) zusammen gezogen, in welchen sich um 7½ Uhr zwei bald aufeinander

folgende blitzähnliche Erscheinungen gezeigt haben. Da sich kein Donner hat hören lassen, so ist es wahrscheinlich, dass es ebenfalls Himmels-Raketen gewesen, von denen man durch die Wolke nur das erste starke Licht hat sehen können, nicht aber das Abnehmen desselben. — Am andern Tage Abends den 14ten November hat *Mühlau* in Düren zwischen 6 und 7 Uhr eine ähnliche keulenartige Sternschnuppe in SW herabfahren gesehen. *Büttgenbach* hat ebenfalls diese Erscheinung, aber bandartig und ohne Erweiterung gesehen. Er hat noch länger beobachtet, aber keine weitere Erscheinung wahrgenommen."

Herr Oberlehrer *Grossmann* in *Trier* hatte die Güte, mir Nachstehendes über die feuerigen Erscheinungen vom 12. auf 13. November mitzutheilen: „Auch hier und in der Umgegend und, so viel ich habe erfahren können, bis zur französischen und belgischen Grenze hin, haben sich in der Nacht vom 12. auf den 13. November feuerige Meteore eingestellt. Ungefähr von Mitternacht an bis gegen 7 Uhr Morgens war die Atmosphäre sehr häufig wie von Wetterleuchten, oft wie von Blitzen erleuchtet. Es erschienen aus mehreren Gegenden, besonders aus N und SW helle leuchtende Kugeln von verschiedener Grösse, die nach allen Richtungen, auch oft auf- und niederwärts, bogenförmig oder gegen einander flogen. Die grösseren Kugeln schienen sich oft zu theilen, sprüheten zu allen Seiten unzählige sternschnuppenartige, weit hin schimmernde Strahlen aus und erzeugten eine Art Feuerregen. — Drei Bauern, die in dieser Nacht von Zerf, einem 4 Stunden südsüdöstlich von Trier gelegenen Dorfe, mit Holzwagen gekommen, hatten, auf der ziemlich weiten Strecke über den Hochwald, das Phänomen fortwährend zu ihrem grössten Schrecken vor Augen gehabt. Einer von ihnen, ein siebenzigjähriger Greis, konnte sich bei seiner Ankunft in Trier noch nicht wohl davon erholen. Es ist übrigens hier bekannt, dass die Leute dieses Dorfes sich nicht leicht vor etwas fürchten. — Das Barometer stand hier am 12ten Abends 27'' 6,0'''; Thermometerstand + 6,0 Gr.; Wind SW; in unserm Thale war etwas Nebel; auf Gebirgen ziemliche

Sternenhelle. Am 13ten Morgens: Barometer 27" 5,8;"' Thermometer + 3,6; Wind ebenfalls SW; Duft."

Es ist Schade, dass in diesen Nachrichten keine Beobachtungen über den elektrischen Zustand der Atmosphäre vorliegen, obgleich es nach den seitherigen Forschungen über ähnliche Phänomene keineswegs vermuthet werden kann, dass der elektrische Zustand der uns umgebenden Luftschichten einen Antheil daran genommen habe*). Der sehr grosse Gesichtskreis, in welchem die Erscheinungen sich zeigten, spricht auch schon gegen diese Vermuthung, um so mehr als es nicht wahrscheinlich ist, dass es immer dieselben Individuen des Gesammt-Phänomens waren, welche man in sehr entfernt von einander abgelegenen Puncten gesehen hat. Vieles deutet indess doch darauf hin, dass die Erscheinungen sich in sehr bedeutenden Höhen gezeigt haben, in Höhen, wie sonst vielfach Sternschnuppen und Feuerkugeln beobachtet worden sind.

Das Interessanteste bei der Erscheinung ist wohl, dass sich in derselben Nacht und in unmittelbar aneinander gereiheten Zeiten alle Formen von Sternschnuppen in Begleitung von wahrhaften unverkennbaren grösseren Feuerkugeln gezeigt haben. Dass diese Phänomene unter einander in einem Causal-Verbande gestanden haben, kann unter solchen Umständen wohl kaum bezweifelt werden Es liegt aber darin ein bedeutender Beweis für die Annahme, dass wenigstens eine gewisse Art von Feuerkugeln an die Sternschnuppen sich anreihen, darin übergehen und davon vielleicht blos mehr quantitativ, als qualitativ und genetisch verschieden sind**).

*) Ich bin mit *Chladni* (Feuermeteore S. 88.) zu glauben geneigt, dass die Sternschnuppen von den atmosphärischen Zuständen unabhängig sind; aber der Beweis ist noch nicht geführt, so interessant er auch seyn würde. In Bezug auf die Niederfälle meteorischer Massen hat *Chladni* (a. a. O. S. 66.) gegen verschiedene entgegengesetzte Behauptungen diesen Beweis wohl hinreichend begründet.

**) Auch *Bonpland* (a. a. O.) konnte am 11. bis 12. November 1799 bei der sehr verschiedenen Grösse der Feuerkugeln und Sternschnuppen zwischen der gedoppelten Erscheinung keine bestimmte Grenze ziehen.

Die Nachrichten, welche von einem gehörten Knall oder Getös in Verbindung mit den Feuerkugeln von jener Nacht in den obigen Mittheilungen vorkommen, sind zu problematisch, und es wird ihnen auch zum Theile geradezu und meist stillschweigend widersprochen, als dass man darauf einigen Werth legen könnte. Die Feuerkugeln, welche nach den bisherigen Beobachtungen einen Knall oder ein donnerähnliches Getöse von sich haben hören lassen, oder gar diejenigen, welche unter einem solchen Getös erweislich und mit Production von Stein- und Metallmassen zerplatzt und auf die Erde niedergefallen sind, waren immer einzelne, isolirt stehende Erscheinungen, welche sich in der Zeit nicht an andere ähnliche knüpften; und wohl bleibt es daher gestattet, anzunehmen, dass solche Feuerkugeln mit denen, welche in Sternschnuppen reichen Nächten mit diesen zugleich vorkommen, nichts gemein haben könnten; hätten aber die Feuerkugeln in der Nacht vom 12. auf den 13. November wirklich einen Donner vernehmen lassen, so würde sich die genetische Identität *aller* Feuerkugeln und damit auch diejenige der Sternschnuppen, wie dieses *Chladni* annimmt, viel eher vermuthen lassen, und daher ist es wichtig, alles genau zu sammeln, was sich in anderen Gegenden in dieser Beziehung Positives oder Negatives bei unserm Phänomen ergeben haben mag. *Brandes* *) zweifelt ebenfalls sehr daran, ob alle Feuerkugeln, und sogar ob alle Sternschnuppen einerlei Natur haben. Obgleich *Benzenberg* **) sich im Allgemeinen dahin neigt, die Sternschnuppen für atmosphärisch anzusehen, so meint er doch, wenn welche unter ihnen kosmisch seyn möchten, so wären es wohl nur die seiner ersten Klasse, diejenigen nämlich von der ersten und zweiten Grösse, bei denen man deutlich eine Kugel unterscheide, welche vor dem Schweife hergehe, und welche eine grosse Aehnlichkeit mit den Feuerkugeln hätten, wovon sie sich

*) *Gehler's* physikal. Wörterb. Leipzig 1827. IV. 1. S. 229.

**) *Gilbert's* Annalen der Physik. XIV. S. 53 ff.

nur dadurch zu unterscheiden schienen, dass sie kleiner seyen und nicht zersprängen. Indessen macht er bei dieser letzten, nach seiner eigenen Ansicht immer problematischen, genetischen Scheidung dieser Sternschnuppen von den übrigen auf das sehr grosse Bedenken aufmerksam, dass sie in Hinsicht ihres Lichts, ihrer Geschwindigkeit und ihrer Gleichzeitigkeit mit den übrigen Sternschnuppen, nämlich mit denen seiner zweiten Klasse oder denjenigen von der ersten und zweiten Grösse, welche, ohne Kugel, wie ein an einander hängender Feuerstrahl vorwärts schiessen, und mit denen seiner dritten Klasse (Kryptogamen, Chaos), wozu alle kleinen Sternschnuppen bis zur sechsten Grösse herunter und die teleskopischen gehören, wieder so viel Aehnlichkeit haben, dass man sie nicht füglich davon trennen könne, und sie auch für tellurischen Ursprungs zu halten geneigt seyn müsse.

Man mag nun mit *Chladni*, *Davy* und *Brandes* für die kosmische, oder mit *Beccaria*, *Volta*, *Benzenberg* und *Lampadius* für die atmosphärische Herkunft*) der Sternschnuppen und der *mit ihnen* vorkommenden Feuerkugeln geneigt seyn: so scheint es mir doch auch, dass man in genetischer Deutung Phänomene, die so innig der Zeit und den Umständen nach mit einander verbunden sind, unmöglich auseinander reissen könne; denn in der Nacht vom 12ten auf den 13ten November 1832, wo alle jene Phänomene in seltener Anzahl, besonderer Auszeichnung und ununterbrochener Aufeinanderfolge vorkamen, sprach sich doch wohl deren engste ursächliche Verbindung deutlich genug aus**), so dass es mir wohl gestattet seyn kann, dieses hier nochmals ganz besonders hervorzuheben.

Soll ich meine Meinung darüber noch beifügen: ob

---

*) *A. v. Humboldt* scheint auch für die letztere Ansicht gestimmt zu seyn.

**) Aehnliches lässt sich auch wohl von den *A. v. Humboldt*'ischen Beobachtungen in der Nacht vom 11. bis 12. Novbr. 1799 sagen.

ich Erscheinungen der beschriebenen Art für kosmisch oder für tellurisch ansehe, so kann ich nach den kräftigen Gründen, welche *Brandes* *) für die erste Ansicht beigebracht hat, und welche ich hier nicht wiederholen will, nur dieser huldigen. Allerdings scheint ein so plötzliches Auftreten von zahllosen Sternschnuppen und Feuerkugeln in *einer* Nacht noch ein starkes Argument dagegen zu seyn, wie denn überhaupt *Benzenberg* **) das Kommen derselben, ihre Monate lange bedeutende Frequenz gegen ihr wieder Monate langes gänzliches Ausbleiben, der Umstand, dass wenn viele sind, sich auch immer viele von der ersten Grösse darunter befinden, während beim Erscheinen weniger, diese auch fast immer nur klein sind, als Gegenbeweise des kosmischen Ursprunges schon aufgeführt hat. Die *Chladni*'sche Annahme***), dass dergleichen Phänomene alsdann häufiger erscheinen werden, wenn die Erde in ihrem Laufe sich an einer Stelle im allgemeinen Raume befindet, wo gerade zu derselben Zeit viele Haufen von Sternschnuppen - und Feuerkugel - Materie vorhanden sind, kann indess jenen Einwürfen mit vollem Recht entgegengestellt werden.

Wenn ich es übrigens nicht für unmöglich hielt, dass die Feuerkugeln, welche einzeln erscheinen, knallend zerplatzen und dabei Stein- und Metallmassen niederfallen lassen, mit denen, welche Sternschnuppen begleiten, von verschiedener Art seyn könnten: so wollte ich dadurch doch den kosmischen Ursprung der ersteren im Allgemeinen nicht in Abrede stellen, wofür wichtige und allgemein bekannte Gründe genug vorliegen, sondern nur die Differenz hervorheben, welche in jenen Eigenschaften sich kund zu geben scheint, und die sich auf das negative Ergebniss gründet, dass Sternschnuppen - Feuerkugeln, so viel ich weiss, sich niemals mit jenen Eigenthümlichkeiten gezeigt haben. Der Zweifel über die gleichartige Natur beider Arten von Feuerkugeln ist daher wenigstens wohl nach jenen abweichenden äusseren Erscheinungen so lange gestattlich, bis ähnliche Detonationen oder gar Stein- und Metallproductionen auch bei (wenn man den Ausdruck gestatten will) gesellig auftretenden Sternschnuppen und Feuerkugeln nachgewiesen sind. Dass diese zuweilen ein

---

*) Unterhaltungen für Freunde der Phys. und Astron. Leipzig 1825. I. Auch *Gehler's* Wörterbuch a. a. O. S. 226.

**) *Gilbert's* Annalen XIV. S 48 ff.

***) *Feuermeteore* S. 89.

Schwärmer-ähnliches Zischen vernehmen lassen sollen, kann vielleicht blos von der raschen Bewegung durch die Luft bei solchen Individuen veranlasst werden, welche der Erde sehr nahe kommen, und setzt sie noch keineswegs in eine Kathegorie mit den einzeln erscheinenden detonirenden und Stein- und Metallmassen producirenden Feuerkugeln. Beide können desshalb doch kosmisch seyn. Die Verschiedenheit liegt vielleicht in der Masse und in der Herkunft aus dem Weltraume.

Ich schliesse um so mehr diese Mittheilung hiermit, als es eigentlich nur meine Absicht war, Beobachtungen vorzulegen, und sich unwillkürlich die daran geknüpften Bemerkungen schon vielleicht zu sehr ausgedehnt haben, ohne einen bedeutenden Beitrag zur Theorie der besprochenen Phänomene zu enthalten.

Nachtrag.

Nachdem meine Zusammenstellung über die meteorischen Erscheinungen in der Nacht vom 12ten bis 13ten November 1832 schon für vorliegende Zeitschrift abgesandt war, hatte ich noch Gelegenheit die Zeitungs-Berichte sämmtlicher K. Landräthe des Regierungs-Bezirks Aachen vom November einzusehen. Beinah in allen diesen Berichten geschah jener Phänomene Erwähnung, und in den meisten wird ausdrücklich gesagt, dass man dabei kein Knallen, Donnern oder Getöse gehört habe, wohl aber wird in den Berichten von den Kreisen *Düren* und *Eupen* (vom Dorfe *Montzen*) erwähnt, dass man bei den feurigen Erscheinungen ein Zischen oder Brausen, demjenigen einer aufsteigenden Rakete nicht unähnlich, wahrgenommen habe. Eine andere Bemerkung in dem Zeitungs-Berichte von *Düren* steht zu isolirt, als dass man darauf einen Werth legen möchte. Sie lautet wörtlich: „Mehrere Personen wollen bei den Erscheinungen einen sehr stinkenden Geruch, ähnlich dem von verbranntem Schwefel, in der Atmosphäre bemerkt haben."

Es sind nun auch in den öffentlichen Blättern Nachrichten mitgetheilt, dass die feurigen Erscheinungen in der Gegend von Riga, in Petersburg und in Odessa beobachtet wurden. Die in einiger Beziehung abweichenden Nachrichten von Riga mögen der Vollständigkeit wegen hier noch ihre Stelle finden. „In der Nacht vom 13. November sah man auch bei Riga, von 6 Uhr an, eine feurige Lufter-

scheinung, die viel Merkwürdiges hatte. Aus dem Serbenschen, in einer Entfernung von 12 bis 14 Meilen von Riga, wo sie von Vielen beobachtet worden, ist folgende Beschreibung eingesandt, die mit dem, was man hier sah, übereinstimmt: Um 3 Uhr erhob sich, bei heiterm Wetter, ein dem fernen Donner ähnliches Beben, Brausen und Zischen in der Luft, welchem hin und her fahrende Blitze folgten. Hiernach entstanden zu beiden Seiten des Mondes, in zunehmenden Entfernungeu, feurige, in Regenbogenfarben schimmernde Säulen, wobei der Mond blass und traurig aussah. Nach diesem erschienen feurige Kugeln (von denen eine besonders gross war), welche sich zuletzt in lange, feurige, horizontale Streifen verwandelten und sodann erloschen. Das prachtvolle Schauspiel, wahrscheinlich ein hier zu Lande selten gesehenes starkes Nordlicht begleitend, endete damit, dass eine ungeheure Menge sternähnlicher kleinerer feuriger Kugeln, wie vom Winde durch einander gejagt, umherfuhr und herabfiel. Der Himmel war klar, und erst nach dem völligen Aufhören der Erscheinung, um 5 Uhr, wurden einige kleine Wölkchen sichtbar". — Es ist wohl erlaubt, über die völlige Richtigkeit dieser Schilderungen einigen Zweifel zu hegen.

Nach den Aufzeichnungen im meteorologischen Tagebuche des Herrn Dr. *Garthe* in Köln sind dort noch im Monat November folgende einzelne Feuerkugeln beobachtet worden: den 1. November Abends 8 Uhr in N eine grosse 3″ im Durchmesser haltende Feuerkugel; den 15. Nov. Morgens 5 Uhr in NW eine Feuerkugel von 4″ Durchmesser. Den 22. November Abends 10 Uhr eine Feuerkugel in SSW.

Am 30. December Abends gegen 5¼ Uhr wurde zu Bonn am östlichen Himmel eine Feuerkugel wahrgenommen. Mit einer scheinbaren Grösse, die derjenigen des Vollmondes nahe kam, auch mit einem diesem Weltkörper ähnlichen Lichte, zeigte sie sich zuerst, bewegte sich mit grosser Geschwindigkeit senkrecht nieder, nahm dabei an scheinbarer Grösse ab, aber an Intensität des Lichtes zu, welches eine mehr gelbe Farbe bekam, und zerplatzte endlich, ehe sie dem Horizonte nahe gekommen war, in Bruchstücken und Funken; ein grösseres Bruchstück blieb im Fallen etwas hinter den kleineren Fragmenten und Funken zurück. Von einer feurigen Bahn war nichts zu sehen. Eben so wenig ward eine Detonation oder auch nur ein Zischen bemerkt.

Zur organischen Chemie.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper*,

vom

Dr. *Reichenbach* zu Blansko.

Siebente Fortsetzung *).

Von den *zusammengesetzten elektronegativen Körpern* habe ich die folgenden geprüft:

Die Sauerstoffsäuren in theils concentrirten, theils völlig gesättigten Wasserlösungen zeigten einige Verwandtschaft; darunter zeichnet sich aus die

Schwefelsäure. Käufliche, sowohl englische, als auch rauchendes Vitriolöl von 1,850, im Verhältnisse von 1 zu 20 in Kreosot gebracht und schnell damit zusammengeschüttelt, erwärmt sich, und wird unter Beibehaltung seiner Klarheit rosenroth. Nimmt man dazu chemisch reine Schwefelsäure von 1,820, so erscheint die Färbung schwächer und tritt langsamer ein; mit Hülfe der Wärme erscheint jedoch ebenfalls Rosenroth. An der Luft zieht diese Verbindung Wasser ein, wird milchig, die Schwefelsäure verdünnt sich, und lässt das Oel farblos und klar wieder fahren. Giebt man in das Kreosot tropfenweise und unter fortwährendem Umrühren mehr Schwefelsäure, so schreitet das Rosenroth durch Hochroth zu Purpur und endlich zu Schwarzroth fort, ohne Verlust seiner Klarheit; erhitzt man nun eine solche, mittlerweile warm gewordene, Mischung, so entwickelt sie schwefelige Säure, und schlägt, nahe an der Siedhitze, plötzlich in undurchsichtiges Schwarz um. Eine völlige Zersetzung tritt also bei einem gewissen Hitzgrade mo-

*) Vgl. das vorige Heft.

mentan ein, und zwar eine zweite schwärzende, von der erstern röthenden wesentlich verschieden. Diese ist eine eigenthümlich umwandelnde, das mehrerwähnte gelbrothe Harz bildende, jene aber die gewöhnliche und bekannte, sogenannte verkohlende Schwärzung organischer Stoffe durch Schwefelsäure. — Kehrt man das Zusammentreffen beider in der Art um, dass man nur 1 Theil Kreosot in 20 Theile Schwefelsäure fallen lässt, so ist die Einwirkung energischer, die Schwärzung tritt beim Umschütteln schnell ein, und die Mischung wird trübe, nach einiger Ruhe setzt sich die geschwärzte Substanz zu Boden, und die überstehende Flüssigkeit klärt sich wieder; hierzu ist aber chemisch reine Schwefelsäure nothwendig, böhmische käufliche, so wie böhmisches Vitriolöl vollbrachten diese schwärzende Einwirkung für sich nicht, und die Mischung fiel nur rosenfarbig aus. — Bringt man die Mischung mit überschüssigem Kreosot in eine Retorte, und destillirt, so erhält man erst reines, dann schwefelhaltiges Kreosot, endlich mitsublimirten freien Schwefel in der Vorlage, und die Schwefelsäure wird völlig und sämmtlich zersetzt. Kehrt man den Versuch um, in der Weise, dass man eine Mischung mit überschüssiger Schwefelsäure in die Retorte bringt und destillirt, so bekommt man auch nicht eine Spur Kreosot mehr herüber, die Masse schäumt in der Höhe auf, haucht eine Menge schwefeligsaures Gas aus, wird schwarz, kohlig und fest. Wie also dort die Schwefelsäure, so wird hier das Kreosot vollständig zersetzt.

Die Schwefelsäure übt also im concentrirten Zustand und bei gewöhnlicher Lufttemperatur zweierlei Wirkung aus: ist sie nämlich in der Minderzahl gegen eine grössere Menge Kreosot, so zertheilt sie sich darin und bringt nur Röthung, Bildung des gelbrothen Stoffes hervor; ist sie in der Mehrzahl gegen wenig Kreosot, so geht ihre Einwirkung einen Schritt weiter, sie bleibt nicht stehen bei Erzeugung des gelbrothen Stoffes, sondern sie bildet diesen ebenfalls wieder um, indem sie ihn in einen schwarzen, kohleartigen, vielleicht Moder, verwandelt. Wird im

erstern Falle noch Wärme zugesellt, so ist die Oxydation so vollständig, die Zersetzung der Säure so vollkommen, dass Schwefel zum Vorscheine kommt, welcher erst in der ganzen Masse aufgelöst unsichtbar ist, bei der Destillation aber, wo die ersteren Antheile schwefelfrei übergehen, gegen das Ende in Masse auftritt. Verdünnte Säure thut bei den Destillationen ganz die nämliche Wirkung; denn das Wasser geht vorweg über, und lässt die concentrirte Säure und das Oel allein, die dann in Reaction treten.

Etwas verdünnte Schwefelsäure reagirt kalt nicht zersetzend auf Kreosot; auch warm nicht, so lange die Hitze nicht bis zu Verflüchtigung des Wassers steigt. — So lange das Kreosot nicht, oder doch nur erst ein Antheil zersetzt ist, so lässt es sich durch Alkalien wieder unverändert herstellen und ausscheiden. Erscheint es etwas gefärbt, so rectificirt man es und hat es dann rein wieder.

Salpetersäure und ihr Verhalten habe ich bereits beim Sauerstoff auseinander gesetzt.

Mangansäure, eingetropft, wird augenblicklich braun, und das Oel röthlich. Uebertragung von Sauerstoff geht hier einfach vor sich, wie im Kreosotwasser.

Molybdänsäure durch Sieden unterstützt, färbt das Kreosot gelbroth und wird auf braunes Molybdänhyperoxyd zurück geführt.

Phosphorsäure von 1,135; dreissig Theile davon lösen 1 Theil Kreosot mit Hülfe Umschüttelns und Erhitzens klar auf, trüben sich aber bei der Abkühlung, und lassen einen Antheil Oel wieder herausfallen. Umgekehrt lösen 30 Theile Kreosot 1 Theil Phosphorsäure mit Beihülfe der Hitze auf, werden bei der Abkühlung milchig, und lassen einen Antheil Säure fahren.

Citronsäure, in gesättigter Lösung, verhält sich ähnlich; 20 Theile Säure nehmen 1 Theil Oel heiss unter Umschütteln auf, und lassen beim Erkalten viel davon fallen; umgekehrt nehmen 10 Theile Oel 1 Theil Säure heiss auf, wovon beim Erkalten das Meiste wieder sich trennt.

Weinsäure-Lösung fast wie Citronsäure.

Kleesäure eben so.

Apfelsäure zeigt gar keine merkliche Wirkung.

Essigsäure dagegen springt mit einer lebhaften Verwandtschaft hervor, und kündet sich als das eigentliche Lösungsmittel des Kreosots an, wie sie dieses auch von Natur schon im Pflanzentheer ist. Sowohl die Säure im Oel, als das Oel in der Säure bei 1,070 Concentration, zeigen sich in jeder Menge in einander löslich. Aber auch, wenn man die Säure verdünnt, behält sie immer noch starke Auflösungskräfte auf das Kreosot, dergestalt, dass gleiche Mengen obiger Säure und Wasser immer noch 6, und mit Hülfe von Wärme 10 Procent Oel auflösen. Die Lösung von 1 Theil Oel in 20 Theilen Säure, also eine Lösung von 5 Procent Oel, bleibt bei jeder Wasserverdünnung klar und beständig. — Hierdurch findet nun die Erscheinung ihre Erklärung, dass der Holzessig durch Verdickung mit Glaubersalz ein so viele Säure haltendes Oel fahren lässt. Das Oel besteht der Hauptmasse nach aus Kreosot, aber die darin enthaltene Säure, die ich oben durch kohlensaures Kali abzuscheiden empfahl, ist, nächst einer Wenigkeit anderer Säuren, hauptsächlich Essigsäure, und ihre Verwandtschaft zum Kreosot zeigt sich hierbei so gross, dass sie das Wasser verliess, und im concentrirten Zustande dem Oele folgte. — Auch wissen manche Fabrikanten, welche in Holzessig arbeiten, dass die öligen Rückstände von seiner einfachen Destillation, trotz der Flüchtigkeit der Essigsäure, immer noch stark sauer bleiben, und dass man einen neuen Antheil Holzessig gewinnen kann, wenn man auf die öligen Destillationsrückstände zuletzt noch Wasser giesst, und dieses darüber abdestillirt. Diese öligen Rückstände bestehen nämlich, nächst überflüssigen harzigen, moderigen und kohligen Gemengtheilen, grösstentheils aus Kreosot, welches Essigsäure hartnäckig zurückhält, und wovon es durch öfteres Abdestilliren mit Wasser frei gemacht werden kann. — Sobald Wasser überhaupt etwas Essigsäure enthält, so vermag es sogleich verhältnissmässig mehr Kreosot aufzunehmen, welche Verbindung aber dann

in der Wärme durch verwittertes Glaubersalz bis zur Sättigung leicht ausgetrieben werden kann.

Während nun die Verwandtschaft des Kreosots zu vielen *wässerigen* Säuren sehr schwach erscheint, so zeigt sie sich dagegen gegen viele *krystallisirte* Säuren desto kräftiger, und löst sie theils kalt, theils unter Mithülfe der Wärme auf, wobei sie dieselben bald mit dem Krystallisationswasser zugleich ergreift, bald dieses ihnen vorher entreisst, und dann wasserlos erst löst.

Krystallisirte *Borsäure* wird zwar kalt nicht merklich, im Sieden aber in ansehnlicher Menge aufgelöst. Beim Erkalten fällt sie pulverig wieder aus.

Gallussäure
Weinsäure
Traubensäure } sämmtlich krystallisirt
Bernsteinsäure
Citronsäure

werden in siedendem Kreosot mehr und minder reichlich aufgelöst, und fallen beim Erkalten krystallinisch wieder aus; besonders Citronsäure wird in fast unbegränzter Menge aufgenommen, so dass die Mischung nach dem Erkalten ganz von Krystallen stockend wird.

Kleesäure - Krystalle werden im siedenden Oel in einer Menge aufgelöst, welche die des Letztern selbst übersteigt. Beim Erkalten krystallisirt sie aus und schliesst das Oel so ein, dass es nach Adhäsionsgesetzen darin sämmtlich hängen bleibt, wenn man das Gefäss auch umkehrt.

Vor allen anderen zeichnet sich die krystallisirte *Kohlenstickstoffsäure* (aus Herrn *Wöhler's* Hand) aus, welche schon kalt vom Kreosot etwas gelöst, in der Wärme aber in jeder Menge rasch aufgenommen wird, bei der Erkältung dann von den krystallisirten Säuren die Ausnahme macht, dass sie nicht wieder auskrystallisirt, sondern in der gelben flüssigen Mischung aufgelöst bleibt.

Margarinsäure aus Kokkelskörnern,
Oelsäure aus Rindstalg,
Stearinsäure aus Bockstalg (alle drei aus Hrn. *Joss* Hand)

lösten sich sämmtlich kalt; die erstere fast augenblicklich, die letztere erst nach einigen Viertelstunden.

Benzoësäure ebenfalls.

Nicht angegriffen werden, auch im Sieden nicht:

Harnsäure von Schlangen,

Korksäure, ferner

Honigsteinsäure,

Wolframsäure.

Unter den *Wasserstoffsäuren* zeigt

Hydrochlorsäure wenig Neigung zu Verbindungen. 30 Theile verdünnte Säure scheinen auf 1 Theil Kreosot selbst in der Wärme nicht mehr zu wirken, als bloses Wasser. Aber auch bei concentrirter Säure fällt die Einwirkung nicht stärker aus. Es wird ein kleiner Antheil aufgelöst, die Säure aber nach dem Erkalten milchig und das Oel fällt wieder heraus. Umgekehrt 1 Theil Säure in 10 Theile Kreosot gegeben, löst sich in der Kälte erst nach einigem Verweilen, in der Wärme bald und die Mischung bleibt klar.

Hydroiodsäure zeigt mehr Verwandtschaft und wird kalt unter Umschütteln etwas reichlicher gelöst. Enthält sie, wie diess bei geringster Vernachlässigung leicht geschieht, etwas freies Iod, so wird dieses zuerst vom Kreosot ausgezogen, und, während dieses sich färbt, die Säure farblos hergestellt; schüttelt man nun um, so trübt sich diese erst, und klärt sich darauf durch Auflösung der schwebenden Säure.

Unter den *zusammengesetzten elektropositiven* Körpern habe ich gesucht, insbesondere das Verhältniss des

Kali's zum Kreosot auszumitteln. Das durch Oxydation des Kaliums darin sich bildende wasserlose Kali löst sich, wie ich oben beim Kalium schon angab, während seiner Entstehung unter starker Erwärmung gleich auf, und diess in solcher Menge, dass es die Mischung bis zum Fadenspinnen dick macht, sobald sie wieder erkaltet ist. Eine damit zusammenstimmende Erscheinung gewährt das Eintragen trockenen Kalihydrats in kaltes Kreosot; ein Theil davon löst sich unter Wärmeentwi-

ckelung auf und verdickt es, während ein anderer Theil flüssig wird. Durch die doppelte Affinität des Kali's zum Wasser und zum Kreosot kommt eine solche Theilung zu Stande, dass die eine Hälfte des Kalihydrates der andern ihr Hydratwasser abtritt, und sich wasserlos mit dem Kreosot verbindet, das dabei dickflüssig wird, während die zweite Hälfte des Kalihydrates das frei gewordene Hydratwasser aufnimmt, und darin zerfliesst, ohne sich mit dem Kreosot sichtlich zu verbinden. Die erstere, dickflüssige, ölige Verbindung auf dem Platinlöffel abgebrannt und ausgeglüht, hinterlässt reichlich Kali; die zweite Flüssigkeit nimmt aber ebenfalls, jedoch in einem ungleich geringern Verhältnisse Kreosot auf, und wird nach einiger Zeit krystallinisch. Eine weitere Bestätigung hiervon wird man darin finden, dass eine gesättigte Lösung von Kali in Wasser (so concentrirt, dass ungelöstes Kalihydrat am Boden des Gefässes in Stücken liegen bleibt), in welche man Kreosot bringt, sich mit demselben nicht im Allgemeinen, sondern nur bedingungsweis und in der Art einlässt, dass wiederum unter Selbsterwärmung zweierlei Verbindungen zum Vorscheine kommen; die Eine bildet das oben aufliegende Kreosot mit Kali, zusammen in öliger Form, die andere, die darunter stehende Kalilauge mit Kreosot in wässeriger Form; beide Theile füllen sich nach einiger Zeit mit Krystallen, welche aus Anhäufungen von weissen, Perlmutter-ähnlichen Blättchen bestehen. Man kann sie herausnehmen, und auf Fliesspapier trocknen; sie lassen sich dann mit grösster Leichtigkeit im Wasser auflösen, und setzt man Salzsäure zu, so bildet sich salzsaures Kali, und Kreosot in Menge wird frei. Die Krystalle sind also eine feste Verbindung von Kreosotkali nach einem stehenden Verhältnisse, deren weitere Untersuchung zu Ausmittelung des stöchiometrischen Werthes des Kreosots mit Vortheile wird benützt werden können. Trifft man die rechte Proportion, so verwandelt sich die ganze Oelmasse in einen Klumpen solcher Krystalle und in der übrig gebliebenen wässerigen Flüssigkeit schwimmen sie reichlich. Diese Letztere besteht nun aus einer noch stark alkalischen Mutterlauge, ob-

wohl viel schwächer, als die ursprünglich angewandte Kalilauge, und ist auch etwas kreosothaltig. Erhitzt man das ganze Gemenge, so schmelzen die Krystalle, schwimmen ölig auf der Mutterlauge, aus der sie sich meist herauszogen, und beide Flüssigkeiten werden klar; nach der Wiedererkältung gesteht und krystallisirt der ölige Theil fest zusammen, der wasserflüssige entwickelt Flocken der genannten Krystallblättchen; die Erwärmung ändert also wesentlich nichts in den Verbindungsverhältnissen, sondern bringt nur die Krystalle aus der Mutterlauge mehr heraus, und drängt sie zusammen durch Verschmelzung. — Bei diesen Erscheinungen hat sich nun das Kreosot des Kali's in der Art bemächtigt, dass es einen Theil davon aus der höchst concentrirten Lauge herauszog und, mit sehr wenig Wasser vereint, die Kreosotkalikrystalle bildete, während die übrige Lauge nun in verdünnterm Zustande zurückblieb, und sich mit einer schwachen Auflösung eines Antheils von den Krystallen begnügte, der in der Wärme etwas grösser, in der Kälte wiederum geringer ausfiel. — Bringt man stufenweis und in kleinen Abtheilungen Wasser in das Gemenge: so bemächtigen sich dessen begierig die Kreosotkalikrystalle, und werden ölig flüssig; wenn sie es sämmtlich schon sind: so nimmt die ölige Flüssigkeit noch lange reichlich Wasser auf, ohne sich mit der wässerigen Flüssigkeit zu vermengen, bis diess endlich bei einem gewissen Uebermasse geschieht, und beide in eine klare Lösung sich vereinen. — Kalilauge von 1,36 specifischen Gew. ist schon so verdünnt, dass diese Erscheinungen nicht mehr eintreten, sondern das Kreosot sich darin unbedingt unter Wärmeentwickelung löst. — Sättigt man Kreosot durch Natrium mit wasserlosem Natron, bringt dann darauf eine ganz dünne Schicht Wasser und lässt alles ruhig stehen: so sieht man nach einiger Zeit auf den Berührungsflächen beider Flüssigkeiten Krystallnadeln von starkem Glanze sich bilden, die langsam niedersinken; sie sind nach demselben Gesetz entstandenes Kreosotnatron. Mit Kali habe ich den Versuch in der Weise nicht gemacht, er wird aber vielleicht auch gelingen. —

Alle diesse Verbindungen bleiben für sich unverändert, vertragen aber nicht die Feuchtigkeit der Luft, welche eingesogen wird, und die Krystalle löst, nicht die Kohlensäure der Atmosphäre, welche die Verbindung trennt und das Kreosot ausscheidet, und nicht den Sauerstoff der Luft, dessen Verwandtschaft zum Kreosot durch die Gegenwart des Kali's gesteigert, dasselbe anfällt, bräunt und zersetzt.

Man sieht aus dem Allen, dass das Kali mit dem Kreosot in zwei bis drei verschiedene Verbindungen eingeht: in eine wasserlose, welche ölig flüssig bleibt, und in eine wasserhaltige, welche krystallisirt, das Kreosotkalihydrat; die dritte, die Lösung des Kreosots in verdünnten Laugen nämlich, ist wahrscheinlich nur als eine Lösung der zweiten in Wasser oder Lauge zu nehmen, und folglich ohne Selbstständigkeit. Dass die zweite wasserhaltig ist, habe ich zwar noch nicht analytisch erwiesen, es geht aber daraus hervor, dass die wasserlose für sich nicht krystallisirt, dass die Krystalle aber sogleich zum Vorscheine kommen, sobald Wasser hinzukommt, jedoch so wenig nur, dass es nicht zu neuer Auflösung der Krystalle Anlass giebt. — Die wasserlose Verbindung ist analog der des Kali mit dem Cholesterin, welche ich in der fünften Fortsetzung dieser Abhandlungen im 2ten Bande dieses neuen Jahrbuches S. 286 bekannt gemacht habe.

Die Verbindung des Kreosots mit starken Kalilaugen bleibt unter Ausschluss der Luft farblos, unter ihrer Mitwirkung aber röthet sich die Mischung allmälig und wird nach einiger Zeit braungelb. Die mit Wasser stark verdünnten Auflösungen von Kali aber halten sich auch an der Luft längere Zeit farblos, wenn man sie kalt lässt; erhitzt man sie aber, so gewinnen sie ebenfalls nach einiger Zeit Farbe. Die starken werden bei Erhitzung bald braun. Diess beruht wohl auf Oxydation und daraus folgender Zersetzung, wozu das Kreosot durch das Kali auf die bekannte Weise disponirt wird, indem es seine Negativität durch Gegensatz zu steigern strebt. — Mischt man eine Säure zu, so wird die Kalilösung zerlegt, und

das Kreosot unverändert wieder ausgeschieden, mit allen seinen früheren Eigenschaften. War die Kalilösung schon farbig, so tritt das Farbeprincip mit dem Oele vereint aus, und lässt sich nachher durch Destillation davon trennen. In den meisten Fällen finden sich die entstandenen Kalisalze im ausgetriebenen Kreosot in grösserer oder geringerer Menge aufgelöst, je nachdem das entstandene Salz ein mehr oder minder darin lösliches ist. Wendet man Schwefelsäure zu Fällung des Kali's an, so erscheint das Kreosot fast salzfrei, wenn man einen kleinen Ueberschuss von Säure gab; dafür aber enthält es einen kleinen Antheil Schwefelsäure, auf den man bei der Destillation nachher Bedacht nehmen muss, weil man sonst leicht am Ende Schwefel in das Destillat bekömmt. Essigsäure giebt noch unreinere Scheidungen. Lässt man eine concentrirte Mischung von Kreosotkali einige Zeit an der Luft stehen, so nimmt das Kali Kohlensäure auf und scheidet das Kreosot aus; die Verbindung ist also schwächer als die des kohlensauren Kali's. — Ist die Verbindung stark kalihaltig und reich an Wasser, also verhältnissmässig arm an Kreosot, so lässt sie sich eine Zeit lang sieden, ohne viel Kreosotverlust, das sie festhält; so wie sie sich aber etwas concentrirt, so entweicht das Oel mit dem Wasserdampfe reichlich, und kann auf diese Weise frei von Säure überdestillirt werden.

Wie das Kreosot gegen mehrere Säuren ein schwach elektropositives Verhalten zeigte, so zeigt es hier gegen das Kali ein negatives, das, nach Ausweis der sich dabei entwickelnden Wärme und Krystallbildung, nicht ganz schwach sich charakterisirt. In beiden aber spricht sich die *amphotere Natür* desselben bestimmt aus.

Natron verhält sich dem Kali ähnlich und dient ihm noch zum Belege. Natrium, wie Kalium, giebt durch seine Oxydation im Kreosot wasserlose nicht krystallisirende Verbindungen. Aber höchstconcentrirte Laugen bilden sogleich unter starker Wärme-Entwickelung dickflüssige Verbindungen, welche bei der Abkühlung fest werden, wie gestockte Seife, und wenn Lauge genug vorhanden

war, so wird eine dünne Flüssigkeit frei, dieselbe Art Mutterlauge, wie oben angegeben. Diese gestockten Massen sind nichts als unregelmässige, unförmliche Anhäufungen von Kreosotnatronhydrat-Krystallen, ganz analog obigen Kreosotkalihydrat-Krystallen. Giebt man einen Ueberschuss von Kreosot zu, so zergeht die Verbindung darin und wird dickflüssig, ohne die Mutterlauge zu lösen. Wenn man anderseits die Mutterlauge entfernt, und frische höchstconcentrirte Natronlauge der gestockten Verbindung zugibt, so wird sie dennoch nicht aufgelöst. Zusatz von Wasser aber löst sie sogleich kalt, klar und vollständig auf. Die Wärme schmelzt sie ölig. Natronlaugen von allen weiteren Verdünnungen lösen sofort verhältnissmässige Mengen von Kreosot ganz in der Weise auf, wie ich diess beim Kali auseinander gesetzt habe. Das Natron zeigt sich überhaupt hinsichtlich seines Verhaltens zum Kreosot in Nichts vom Kali verschieden als in seiner bekannten grössern Neigung zum Festwerden.

Kalk, in Form von Kalkmilch mit Kreosot zusammengerührt, wird begierig ergriffen, das Oel bemächtigt sich des schwebenden Kalkes, bildet damit eine schmierige weisse Verbindung, und klumpt sich so vollständig zusammen, dass es das Wasser wieder klar herstellt. Nimmt man ihn heraus, so lässt er sich auf dem Filter trocknen, und zerfällt dann in ein blass rosenrothes Pulver. Diese Verbindung ist wie die der Alkalien in vielem Wasser vollständig auflöslich; wenn man viel Kreosotwasser in Kalkmilch giesst, so kann man die ganze Flüssigkeit klar machen, aus demselben Grunde.

Der Kalk wird ein vortreffliches Mittel an die Hand geben, sich leicht und schnell reines Kreosot zu bereiten; er wird wahrscheinlich künftig auch auf dem kürzesten Wege dahin führen, dasselbe zu technischen Zwecken wohlfeil und reichlich darzustellen.

Barythydrat, trocken in Kreosot gebracht, wird wenig sichtbar angegriffen, und die Krystalle werden nur auf der Oberfläche etwas trübe. So wie man aber etwas Wasser zugibt und umrührt, so bildet sich sogleich eine der des

Kalkes ähnliche Verbindung von Kreosotbaryt, weiss, durchscheinend, dickschmierig, seifenähnlich und für sich trockenbar, doch weniger als der Kreosotkalk., und immer etwas fettig verbleibend. Mit genugsamem Wasser umgerührt, löst sie sich darin eben so vollständig, wie die Kalkverbindung.

Ammon-Flüssigkeit in einiger Concentration löst sich unverzüglich kalt in Kreosot auf. Steht die Lösung einige Stunden an offener Luft, so wird sie rosenfarbig, und in längerer Zeit roth, durch Sauerstoffaufnahme. Das Ammon ist einer von den gewöhnlichen Begleitern des neuen Körpers, hängt ihm mit grosser Hartnäckigkeit besonders im Thiertheer und Steinkohlentheer an, und hat manche Täuschungen und unrichtige Beurtheilungen der empyreumatischen Erzeugnisse verschuldet.

Kupferoxydhydrat wird in der Wärme erst seines Wassers beraubt, und dann mit brauner Farbe klar aufgelöst.

Kieselfeuchtigkeit trübt sich in Kreosot etwas; dieses nimmt Kali daraus auf, und etwas Kieselerde fällt nieder. Die Kieselfeuchtigkeit wirkt demnach hier nur wie ein schwaches wässeriges Alkali.

Auch zu den *neutralen* Körpern zeigt das Kreosot mancherlei merkwürdige Verwandtschaft. Von unzähligen Salzen, die es in *krystallisirtem Zustand* auflöst, hebe ich hier nur wenige aus.

Bleizuckerkrystalle in dasselbe gebracht, werden schon kalt angegriffen und ziemlich lebhaft aufgelöst; erhitzt man das Oel, so löst es mit Geschwindigkeit eine fast schrankenlose Menge des Salzes auf. Beim Erkalten scheidet sich erst ein Antheil wässeriger Bleizuckerlösung aus, die das Krystallisationswasser meist aufgenommen zu haben scheint, dann aber krystallisirt die ganze Oelmasse zu einem aus Nadeln zusammengehäuften Klumpen, die theils aus Bleizuckerkrystallen, theils aus einer Verbindung von Kreosot mit Bleizucker bestehen werden.

Essigsaures Zink, krystallirtes, wird zwar nicht in kaltem, wohl aber in siedendem Kreosot reichlich auf-

genommen. Es lässt zuerst sein Krystallisationswasser fahren, und löst sich dann in Menge. Bei geringer Abnahme der Wärme fällt es in irisirenden feinen Krystallblättchen wieder heraus.

Essigsaures Kupferoxyd wird in geringer Menge kalt unverändert aufgelöst. Erhitzt man aber das Gemenge von Grünspan und Kreosot, so wird mehr aufgelöst; die Lösung fällt aber nicht grün, sondern kupferbraun, obwohl klar aus. Das Salz wird nämlich dabei zerlegt, indem ein Antheil des Kreosots, vermöge seiner Verwandtschaft zur Essigsäure, sich dieser bemächtigt, ein anderer aber das freigewordene Kupferoxyd auflöst. Mehrt man nun die Menge des Grünspans noch, so wird die Mischung endlich trübe. Das Kreosot fährt nämlich fort, Essigsäure demselben zu entreissen und Kupferoxyd frei zu machen, das, da erstere nach und nach allen Kreosots sich bemächtigt, nicht mehr aufgelöst werden kann. Im Fortgange dieses Processes scheint endlich selbst das schon aufgelöste Kupferoxyd von Essigsäure nicht wieder ausgefällt zu werden, so dass die Verbindung am Ende fast blos noch aus essigsaurem Kreosot besteht, während das Kupferoxyd grösstentheils zu Boden fällt.

Essigsaure Quecksilber-Krystalle werden von heissem Kreosot reducirt. Krystalle von

Essigsaurem Silber werden von kaltem Kreosot nicht sogleich afficirt, aber bei Erhitzung werden die Krystalle ohne Formveränderung reducirt, weiss wie weissgesottenes Silber, und lassen sich mit dem Polirstahle glänzend reiben.

Essigsaures Kali, getrocknet, wird im Sieden in grosser Menge aufgelöst und *krystallisirt* beim Verkühlen in schönen Tafeln heraus. Das Kreosot wird dabei gelb. Dieses Salz findet sich immer im Kreosot gegenwärtig, wenn man die darin befindliche Essigsäure durch reines oder kohlensaures Kali neutralisirt, was bei der Darstellung des Kreosots Anwendung findet, und daher berücksichtigt werden muss. — Destillirt man solches Kreosot für sich, so erhält man in der Vorlage ein Oel, welches freie Essigsäure enthält, die von der Zersetzung jenes Salzes her-

rührt. Der bekannten Neigung aller essigsauren Salze nämlich, in der Hitze sich zu zerlegen, kommt die hohe Siedhitze des Kreosots einerseits, und die Verwandtschaft desselben zum Kali in der Retorte anderseits eben so entgegen, als die Verwandtschaft der Dämpfe zur Essigsäure, was alles zusammen wirkt, die Essigsäure überzuführen.

Essigsaures Natron wird siedend in einer Menge aufgelöst, deren Gewicht ich noch nicht erreichte, als ich zweimal so viel Salzkrystalle eingetragen, als Kreosot angewendet hatte. Beim Abkühlen schoss die ganze Masse strahlig krystallinisch an.

Essigsaures Ammon wird reichlich aufgenommen. Dagegen werden

Essigsaurer Kalk, *Baryt* und *Strontian* weder kalt noch siedend angegriffen.

Salzsaures Zinnoxydul, gemeine Zinnsalzkrystalle, lassen im Sieden erst ihr Wasser fahren, dann aber lösen sie sich vollständig auf. Beim Erkalten fällt das Salz pulverig wieder nieder.

Salzsaures Quecksilberoxyd, gemeinhin Aetzsublimatkrystalle, werden im Sieden leicht und reichlich gelöst. Allein hierbei wird das Salz nicht zersetzt, wie diess *Margueron* von der Einwirkung der ätherischen Oele angiebt, sondern es krystallisirt beim Erkalten ein guter Theil des aufgelösten Salzes wieder unverändert aus.

Salzsaurer Kalk wird in ziemlicher Menge aufgelöst, besonders sobald etwas Wasser dabei ins Spiel kömmt. Dieser Umstand legt sich der Entwässerung des Kreosots durch dieses Salz etwas in den Weg. Will man jenes über dieses abdestilliren, so lässt es sein Wasser fahren, das sammt Kreosot übergeht, und im Anfange der Destillation wasserhaltigen Kreosots gerade eben so in der Vorlage erscheint, als ob gar kein salzsaurer Kalk in der Retorte wäre. Das überschüssige Salz fällt dann aus dem Oele heraus, legt sich in der Retorte um und um an, und bewirkt so heftiges Stossen, dass die Arbeit nicht fortgesetzt werden kann, und die Entwässerung des

Kreosots durch salzsauren Kalk, in dieser Weise wenigstens, unthunlich gemacht wird.

Zwiekohlensaures Kali, krystallisirtes, wird im Sieden langsam aufgelöst, und das Kreosot dabei gelb.

Salpetersaures Silber wird krystallisirt vom kalten Kreosot in Menge aufgelöst. Hält man das letztere kühl genug, so fällt die Lösung auch ganz klar und farblos aus; erwärmt man sie auf 30 bis 40° C., so reducirt sich etwas Silber und violette Färbung tritt ein; erhitzt man sie endlich zum Sieden, so wird alles Silber weiss und reducirt.

Bernsteinsaures Ammon wird aufgelöst, wenn seine Krystalle mit Kreosot gesotten werden.

Kohlenstickstoffsaures Kali, Krystalle, wird kalt nicht, im Sieden aber so reichlich aufgelöst, dass die Mischung goldgelb wird.

Schwefelsaures Chinin, krystallisirt, wird kalt, bei 20° C. nämlich, in ansehnlicher Menge aufgelöst; krystallisirtes

Salpetersaures Brucin eben so, in der Wärme sehr reichlich.

Nicht angegriffen werden unter anderen, auch im Sieden nicht, die krystallisirten Salze von

Kohlensaurem Kali,
Salpetersaurem Kali,
Salpetersaurem Blei,
Schwefelsaurem Kupfer,
Salmiak,
Borax,
Chlorsaurem Kali,
Flusssaurem Kali,
Zwiechromsaurem Kali,
Krokonsaurem Kali (aus Hrn. *L. Gmelin's* Hand),
Blausaurem Eisenkali,
Schwefelblausaurem Kali,
Apfelsaurem Blei,
Kaliumiodid,
Hydroiodsaurem Kali.

Von *wässerigen Salzlösungen* habe ich nur einige auf das ölige Kreosot unmittelbar geprüft, nämlich:

Salzsaures Gold, welches schnell reducirt indem das Oel dabei hochgelb wird;

Salzsaures Platin, welches sich unzersetzt mit dem Oele vermischt, wenn es concentrirt ist.

Salpetersaure Silberlösung reagirt für sich nicht, nimmt aber in ihre wässerige Flüssigkeit etwas Kreosot auf, und verfährt dann damit wie mit Kreosotwasser (Vgl. oben S. 311).

Das Kreosot zeigt die Eigenschaft, eine Art von *Doppelsalz*-Verbindungen einzugehen, und äussert selbst viele Neigung, sich bei jeder Gelegenheit zu ihrer Bildung hinzudrängen. Einige Beispiele werden diess darthun. — Hatte ich eine Auflösung desselben in concentrirter Kalilauge mit Schwefelsäure zu zersetzen, um das Kreosot wieder daraus abzusondern, und gab stufenweise die Säure unter Umrühren zu: so kam ich auf einen Punct, wo die Ausscheidung nicht als Oel, sondern als eine Masse von Perlmutter-ähnlichen Blättchen erschien, die übrige Lauge fast ganz erfüllend. Die Flüssigkeit reagirte bereits neutral. Erst wenn ich neue Quantitäten Säure einrührte, schied sich Oel aus, und der Perlmutter-ähnliche Niederschlag verschwand. Dieser war hier nichts anderes, als eine Doppelsalz-artige Verbindung von neutralem schwefelsauren Kali mit Kreosotkali, und es bedurfte eines Zusatzes von so viel Säure, dass alles Kali in saures schwefelsaures Salz umgewandelt wurde, dann erst wurde das Kreosot abgeschieden und trat als Oel frei heraus. Hierbei scheint dasselbe eine Rolle auf der negativen Seite übernommen zu haben, was auch seinem Verhalten im Kreise der Voltaischen Säule, wovon ich Eingangs Erwähnung that, entspricht. — Ein anderes Beispiel giebt der salzsaure Kalk. Da es mir nicht gelingen wollte, Kreosot über diesen abzudestilliren, wie ich vor Kurzem angegeben habe, so wollte ich ihn mit dem Oele, um mich seiner Wasserlosigkeit zu versichern, nur gut durchmengen, digeriren, dann klären lassen, und das reine abgegossene Kreosot für sich destilliren. Kaum war die nöthige Hitze

eingetreten, als ich im Halse der Retorte Wassertropfen, deren Inhalt getrübt, und im Bauche derselben eine Haut von salzsaurem Kalke sah, die bald so stark anwuchs, dass ich die Arbeit des Stossens wegen, welches durch keines der bekannten Mittel zu stillen war, aufgeben musste. Ich sonderte hierauf das Kalksalz ab, drückte es zwischen Fliesspapier aus, und gab es in Wasser. Indem es sich darin auflöste, gab es unerwartet eine reichliche Menge Kreosot von sich, welches damit verbunden gewesen, und nun durch das Wasser ausgetrieben wurde. In diesem Falle scheint es die Stelle des Hydratwassers eingenommen zu haben, das dem trockenen Kalksalz in dem Augenblicke mangelte, als ich es in das Kreosot einbrachte, wodurch eine Verbindung aus beiden Substanzen entstand, jenen analog, welche wir als Alkoholate kennen. — Ein drittes Beispiel beobachtete ich oftmals, wenn ich die Kalilösung des Kreosots einige Zeit an der Luft stehen liess, oder auch sie längere Zeit hindurch über Feuer offen eindampfte. Dann begab es sich manchmal, dass das Oel sich freiwillig von der Lauge schied, und ihr oben auf schwamm. Prüfte ich die übrig gebliebene Mutterlauge, so fand ich sie völlig ölfrei. Untersuchte ich aber das Oel, so ergab es sich voll Kali. Mischte ich verdünnte Schwefelsäure zu, so entwich reichliche Kohlensäure, und schwefelsaures Kali fiel heraus. Es zeigte sich also, dass die Kresotkalilauge Kohlensäure an der Luft aufgenommen, und das entstandene kohlensaure Kali, in Verein mit dem übrigen Kreosotkali getreten, damit eine Art Doppelsalz gebildet, und in dieser Form aus der übrigen Kalilauge sich losgemacht hatte. Auch alle die Niederschläge, welche verschiedene Metallsalze im Kreosotwasser erzeugen, habe ich allezeit, unter den Producten von dessen Umwandelung, auch noch kreosothaltig gefunden, wie die Auszüge sowohl, als auch ihre Lösungen in Alkohol ergeben. Da es mir, mit vielen Geschäftspflichten überladen, unmöglich wird, Zeit zu finden,, diese Verhältnisse alle näher zu untersuchen und dem Wesen dieser weiteren Zusammensetzungen bis auf den Grund

nachzugehen, so muss ich um Entschuldigung bitten, wenn ich dieses Anderen überlasse, und mich hier begnüge, gezeigt zu haben, zu welchen mannigfaltigen Verbindungen der neue Körper Kräfte und Neigung besitzt. Es ist möglich und mir wahrscheinlich, dass alle Salze, welche sich darin auflösen lassen, solche Doppelverbindungen damit eingehen. Ihr Studium wird seiner Zeit ohne Zweifel von praktischem Nutzen werden.

(Fortsetzung folgt.)

2. *Denkschrift über ein neues Kohlenwasserstoffgas*,

von

A. Morin *).

(Vorgelesen in der Gesellschaft für Physik und Naturgeschichte zu Genf am 15. März 1832.)

Unterwirft man rohe Baumwolle, rohen Hanf oder Flachs der Einwirkung flüssigen Chlorkalks oder flüssigen Chlors, so werden diese Körper zuerst gebleicht, erleiden dann nach und nach eine Auflösung ihres Zusammenhanges, behalten aber dabei ihr Gewebe- und Fadenartiges Ansehen; zuletzt werden sie pulverförmig. Setzt man diese Stoffe einer fortgesetzten Einwirkung derselben Agentien aus, so werden sie endlich vollständig aufgelöst.

Um sie rein zu erhalten, müssen sie zu wiederholten Malen ausgewaschen werden, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit destillirtem Wasser. Nach vorsichtigem Austrocknen bei einer Temperatur unter 100° können sie dann leicht in Pulver verwandelt werden. In diesem Zustand erscheinen sie weiss und besitzen eine gleiche Zusammensetzung; ich will gegenwärtig bei dieser letztern nicht verweilen, und nur erwähnen, dass sie wenig von der abweicht, welche Dr. *Ure* für die Baumwollen-, Hanf- und Flachsfasern angegeben hat.

Unterwirft man diese Substanz der Einwirkung einer sehr schwachen, dann allmälig und langsam verstärk-

*) Aus der *Biblioth. univers.* Aug. 1832. S. 337 ff. übersetzt von *Ad. Duflos*.

ten Hitze, in einer an einem Ende verschlossenen Röhre, deren anderes Ende in eine Proberöhre taucht, worin Wasser enthalten ist, und woraus die Gase in der pneumatischen Quecksilberwanne übergehen: so bemerkt man folgende Erscheinungen.

Die Substanz bräunt sich und verkohlt endlich vollständig, letzteres indess erst bei einer Hitze, bei welcher die Röhre rothglühend zu werden anfängt.

Wasser, Spuren von Essigsäure und Theer lagern sich in der Proberöhre ab. Die darin enthaltene Flüssigkeit färbt sich etwas. Es entwickeln sich Gase bis zu dem Augenblicke vollständiger Verkohlung; die Untersuchung dieser letzteren ist der Gegenstand der gegenwärtigen Notiz.

Diese Gase wurden unter verschiedenen Glocken aufgefangen und mit kaustischem Kali behandelt, wodurch nahe die Hälfte absorbirt ward. Dieses Verhältniss bleibt sich für alle Glocken fast gleich. Das absorbirte Gas ist Kohlensäure.

Der Rückstand der verschiedenen Glocken liefert, bei der Verbrennung mit Sauerstoffgas im Eudiometer, Wasser und Kohlensäure. Es ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und einem Kohlenwasserstoff, worin die Bestandtheile in dem constanten Verhältnisse von

4 Vol. Wasserstoff und
3 „ Kohlenstoff.

enthalten sind.

Die Verhältnisse dieses Gemenges variiren während des ganzen Laufes der Operation. Der Kohlenwasserstoff beträgt anfangs nur wenig, er nimmt allmälig zu und man erhält zuletzt eine geringe Menge dieses Gases ohne Beimischung von Kohlenoxyd.

Nichts ist leichter, als diese Analysen anzustellen, indess tritt doch dabei ein Umstand ein, welcher den Calcul verwickelter macht und erwähnt zu werden verdient. So lange die Röhre, worin man die Substanz erhitzt, noch nicht rothglüht, befindet sich der Kohlenwasserstoff des

Gasgemenges in einem solchen Zustande von Condensation, dass die 4 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Kohlenstoff nur 2 Vol. Gas bilden. Dieser Zustand ist dem des condensirten Halb- und Einfachkohlenwasserstoffs ähnlich. Sobald die Röhre zu glühen anfängt, verdoppelt ein Theil des Kohlenwasserstoffgases sein Volum; das Verhältniss dieses dilatirten Gases nimmt zu in dem Mass, als die Operation vorschreitet, und der letzte Gasantheil enthält den Kohlenwasserstoff in ganz, bis zum doppelten Umfange des erstern, ausgedehntem Zustande. Man kann eine ähnliche Wirkung auf die ersteren Gasantheile ausüben, wenn man sie in gekrümmten Glocken der Rothglühhitze unterwirft.

Um die weiteren Erörterungen zu erleichtern, werde ich das Gas, welches in Betreff seiner Zusammensetzung zwischen dem Halb- und Einfachkohlenwasserstoffe mitten inne steht, *Dreiviertelkohlenwasserstoff* nennen*) (*hydrogène sesquicarboné*). Durch *condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoff* werde ich dasjenige Gas bezeichnen, welches in 1 Vol. ein doppeltes Volum Wasserstoff, und durch *dilatirten Dreiviertelkohlenwasserstoff* dasjenige, welches ein dem seinigen gleiches Volum Wasserstoff enthält.

Im ersten Falle bilden:

4 Vol. Wasserstoff 3 „ Kohlenstoff	2 Vol. condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoff.

Im zweiten liefern:

4 Vol. Wasserstoff 3 „ Kohlenstoff	4 Vol. dilatirten Dreiviertelkohlenwasserstoff.

Nachstehend folgen die Analysen einer Reihe solcher Gase.

1. Kurz nach dem Anfange der Operation.

6,85 Kub. Centim. Gas, gemischt mit
6,15 „ „ Sauerstoff, lieferten beim Verpuffen
4 „ „ als erste Reduction;
7,10 „ „ wurden durch Kali und Wasser absorbirt.

Nach dieser zweiten Reduction verblieben:

1,40 Kub. Centim. Sauerstoff. Es waren folglich
4,75 „ „ von diesem Gase verbraucht worden.

*) Vgl. unten S. 371 Anm.

Diess giebt für 100 Gas dem Volum nach:

Sauerstoff	96,8	
Erste Reduction . . .	63,	174,8 für die gesammte Reduction,
Zweite Reduction . .	111,8	
Rückständiger Sauerstoff	22	
Verbrauchter Sauerstoff	74,8.	

Diese Resultate entsprechen einer Mischung von

12 Vol. condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoffs und
88 Vol. Kohlenoxydes.

In der That sind

12 Vol. condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoffes = { 24 Vol. Wasserstoff, 18 „ Kohlenstoff,

welche zu ihrer Umwandelung in Wasser und Kohlensäure 12 + 18 = 30 Vol. Sauerstoff erfordern.

12 + 30 = 42 Vol. verschwinden, weniger 18 Vol. Kohlensäure.

Die erste Reduction für den Kohlenwasserstoff ist also . . . . 42 — 18 = 24 Vol.
88 Vol. Kohlenoxyd absorbiren bei der Umwandelung in Kohlensäure an Sauerstoff . . . 44 Vol.

Hieraus geht hervor:

Eine erste Reduction von 24 + 44 = 68 Vol.
Eine zweite Reduction von 18 + 88 = 106 „

Gesammtreduction 174 Vol.
Eine Absorption an Sauerstoff von 30 + 44 = 74 Vol.

2. Bei etwas vorgerückter Operation.

6,75	Kub. Centim.	oder 100	Vol.	Gas,
13,35	„ „	oder 167,77	„	Sauerstoff,
6,50	„ „	oder 96,29	„	als erste Reduction bei der Verpuffung,
7,80	„ „	oder 115,84	„	als zweite Reduction durch Kali und Wasser,
5,80	„ „	oder 85	„	für rückständigen Sauerstoff,
7,55	„ „	oder 111,77	„	für verbrauchten Sauerstoff.

Diese Resultate geben für die Zusammensetzung des analysirten Gases:

31 Vol. condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoff,
69 „ Kohlenoxyd.

In der That sind

31 Vol. condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoffes	=	62 Vol. Wasserstoff, 46,5 „ Kohlenstoff,

welche zur Umwandelung in Wasser und Kohlensäure 77,5 Vol. Sauerstoff erfordern.

31 + 77,5 = 108,5 Vol. verschwinden, weniger 46,5 Vol. Kohlensäure.

Die erste Reduction für den Kohlenwasserstoff ist also	108,5 — 46,5 = 62 Vol.
69 Vol. Kohlenoxyd absorbiren bei der Umwandelung in Kohlensäure	34,5 „

Hieraus geht hervor:

Eine erste Reduction von	62 + 34,5 =	96,5 Vol.
Eine zweite Reduction von	46,5 + 69 =	115,5 „
Ein Aufwand von Sauerstoff =	77,5 + 34,5 =	112,0 „

3. Zu Anfange des Rothglühens der Röhre.

5,20	Kub.	Centim.	oder 100	Vol.	Gas,
11,80	„	„	oder 226,92	„	Sauerstoff,
6	„	„	oder 115,38	„	als erste Reduction,
6	„	„	oder 115,38	„	als zweite Reduction,
5	„	„	oder 96,16	„	rückständiger Sauerstoff,
6,80	„	„	oder 130,76	„	verbrauchter Sauerstoff.

Diese Resultate geben für die Zusammensetzung des analysirten Gases:

35,34 condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoff,
11,93 dilatirten Dreiviertelkohlenwasserstoff,
52,73 Kohlenoxyd.

Wirklich sind auch

35,34 Vol. condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoff	=	70,68 Wasserstoff, 53,01 Kohlenstoff,

welche zur Umwandelung in Wasser und Kohlensäure erfordern 35,34 + 53,01 = 88,35 Vol. Sauerstoff.

35,34 + 88,35 = 123,69 Vol. verschwinden, weniger 53,01 Kohlensäure.

Anderseits sind

11,93 Vol. dilatirten Dreiviertelkohlenwasserstoffs	=	11,93 Wasserstoff, 8,9475 Kohlenstoff.

5,965 + 8,9475 = 14,9125 Vol. Sauerstoff werden zu der Verbrennung verwandt; es verschwinden

11,93 + 14,9125 = 26,8425 Vol., weniger 8,9475 Vol. Kohlensäure.

Die erste Reduction für das dilatirte Dreiviertelkohlenwasserstoffgas beträgt also 26,8425 — 8,9475 = 17,895 Vol.

Endlich absorbiren 52,73 Vol. Kohlenoxyd 26,365 Vol. Sauerstoff.

Hieraus geht hervor:

Eine erste Reduction von	70,98 +	17,895	+ 26,365	= 114,94	V.
Eine zweite Reduction von	53,01 +	8,9475	+ 52,73	= 114,6875	V.
Ein Aufwand von Sauerstoff	88,35 +	14,9125	+ 26,365	= 129,3125	V.

4. Später.

5,30	Kub. Centim.	oder	100	Vol.	Gas,
16,10	„ „	oder	304	„	Sauerstoff,
7,10	„ „	oder	134	„	als erste Reduction,
4,85	„ „	oder	91,5	„	als zweite Reduction,
9,45	„ „	oder	178,3	„	rückständiger Sauerstoff,
6,65	„ „	oder	125,7	„	verbrauchter Sauerstoff.

Diess giebt für die Zusammensetzung dieses Gases:

14,56 condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoff,
62,16 dilatirten Dreiviertelkohlenwasserstoff,
23,28 Kohlenoxyd.

In der That erfordern 14,56 condensirten Dreiviertelkohlenwasserstoffes 36,4 Vol. Sauerstoff, um in Wasser und Kohlensäure umgewandelt zu werden.

14,56 + 36,4 = 50,96 Vol. verschwinden, weniger 21,84 Vol. Kohlensäure.

Die erste Reduction für dieses Gas beträgt demnach 50,96 — 21,84 = 29,12 Vol.

Zweitens erfordern 62,16 dilatirten Dreiviertelkohlenwasserstoffes zur Verbrennung 77,7 Sauerstoff.

Es verschwinden 62,16 + 77,7 = 139,86 Vol., weniger 46,62 Vol. Kohlensäure.

Die erste Reduction für das dilatirte Gas beträgt also 139,86 — 46,62 = 93,24.

Hieraus geht hervor:

Erste Reduction	29,12 + 93,24 + 11,64 = 134	Vol.
Zweite Reduction	21,84 + 46,62 + 23,28 = 91,74	„
Verbrauchter Sauerstoff	36,4 + 77,7 + 11,64 = 125,74	„

Die erste Meinung, welche ich über dieses Gas hegte, war die, dass es ein Gemeng aus gleichen Raumtheilen Einfach- und Halbkohlenwasserstoffgases sey; denn ein solches Gemenge würde bei der Analyse dieselben Resultate geliefert haben. Ich kam indess bald von dieser Ansicht zurück.

In der That findet dessen Erzeugung im verdichteten Zustande bei einer Temperatur Statt, wo das Kohlenwasserstoffgas im Maximo des Kohlenstoffgehaltes weder eine Aenderung des Volums, noch einen Verlust an Kohlenstoff erleidet, so dass man nicht wohl annehmen kann, dass durch Einwirkung der Hitze die Hälfte des oben genannten Gases in Kohlenwasserstoff im Minimo umgewandelt worden sey. Ueberdiess habe ich aber auch noch im Chlor ein Reagens gefunden, welches diese Frage ausser Zweifel setzt.

Um die Wirkung desselben wahrrzunehmen, ist es zweckmässig mit einem Gemenge zu operiren, worin das Kohlenoxyd nicht zu stark vorwaltet.

Man lasse ein bestimmtes Volum des Gases über Quecksilber unter eine Proberöhre treten, bringe dann ein oder zweimal soviel Chlor ein, damit die Gase sich vermischen können, und man wird das Quecksilber bis zu seinem ursprünglichen Niveau zurücksteigen sehen, ohne dasselbe zu übertreten. Hieraus geht hervor, dass *das Chlor keine Verminderung des Volums bewirkt.*

Wäre der Dreiviertelkohlenwasserstoff ein Gemenge von Halb- und Einfachkohlenwasserstoff, so würde eine Reduction auf die Hälfte dieses Gases statifinden, es sey denn, dass man annehmen wollte, die Gegenwart von Kohlenoxyd und Halbkohlenwasserstoff verhindere die Reaction auf den Einfachkohlenwasserstoff.

Um auch in dieser Beziehung Gewissheit zu erlan-

gen, vermischte ich das Gas mit Einfachkohlenwasserstoff in abweichenden Verhältnissen; so oft ich nun Chlor in hinreichender Menge einbrachte, verschwand das Einfachkohlenwasserstoffgas und das Volum wurde auf das ursprüngliche Volum des Gases vor der Vermischung zurückgeführt.

Indess fand die Erzeugung von kleinen Tropfen an den Wänden der Proberöhre nicht blos dann Statt, wenn wegen des hinzugesetzten Einfachkohlenwasserstoffes sich Chlorkohlenwasserstoff erzeugte, sondern die Erscheinung trat sogar auch dann ein, wenn keine Volumverminderung stattfand.

Ich analysirte die mit Chlor behandelten Gase von Neuem und erkannte, *dass der Dreiviertelkohlenwasserstoff, gleichviel ob er verdichtet oder dilatirt, durch Wirkung des Chlors in Halbkohlenwasserstoff, in demselben Zustande der Condensation oder Dilatation, verwandelt werde.* Das Kohlenoxyd hatte nicht die mindeste Veränderung erlitten.

Die an den Wänden der Proberöhren niedergeschlagenen Tropfen waren also ein flüssiger Chlorkohlenstoff, wahrscheinlich in Maximo des Chlorgehaltes.

Nachstehendes sind die Einzelheiten dieser Analysen:

4,95	K. Cent.	oder	100	Vol.	Gas,
7,20	„	„	145,45	„	Sauerstoff,
5,45	„	„	110,1	„	als erste Reduction,
4,90	„	„	99,	„	als zweite Reduction,
5,40	„	„	109,1	„	verbrauchten Sauerstoffs.

Diese Resultate ergeben für die Zusammensetzung:

35,34 condensirten Halbkohlenwasserstoff,
11,93 dilatirten „ „ „ ;
52,73 Kohlenoxyd.

In der That sind

35,34 condens. Halbkohlenwasserstoffgas = { 70,68 Wasserstoff, 35,34 Kohlenstoff,

welche zur Umwandelung in Wasser und Kohlensäure 70,68 Vol. Sauerstoff erfordern.

35,34 + 70,68 = 106,02 Vol. verschwinden, weniger 35,34 Vol. Kohlensäure.

Die erste Reduction des Gases beträgt also 106,02 — 35,34 = 70,68 Vol.

Anderseits sind

11,93 Vol. dilatirten Halbkohlenwasserstoffes = { 11,93 Vol. Wasserstoff, 5,965 „ Kohlenstoff,

welche zu ihrer Verbrennung 11,93 Sauerstoff erfordern.

11,93 + 11,93 = 23,96 Vol. verschwinden, weniger 5,965 Kohlensäure.

Die erste Reduction für dieses Gas beträgt demnach 23,86 — 5,965 = 17,895 Vol.

Endlich absorbiren 52,73 Vol. Kohlenoxyd 26,365 Vol. Sauerstoff.

Hieraus geht hervor:

Erste Reduction . .	70,68 + 17,895 + 26,365 =	114,94 Vol.
Zweite Reduction .	35,34 + 5,965 + 52,73 =	94,035 „
Verbrauchter Sauerstoff	70,68 + 11,93 + 26,365 =	108,975 „

Der Dreiviertelkohlenwasserstoff muss demnach als ein neues Gas betrachtet werden, welches zwischen dem Halb- und Einfachkohlenwasserstoffe mitten inne steht; sein specifisches Gewicht wird im condensirten Zustande 0,7705 und im dilatirten 0,38525 betragen.

Einige Versuche lassen mich glauben, dass diese Verbindung bei der Zersetzung mehrerer organischer Substanzen erzeugt werde, und dass sie in ihrer Zusammensetzung eine ziemlich wichtige Rolle spiele.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch erinnern, dass ich durch Einwirkung der Hitze auf den Chlorkohlenwasserstoff ein Gas erhalten hatte, dessen Zusammensetzung sich sehr nahe dem Verhältnisse von

4 Vol. Wasserstoff }
1 „ Kohlenstoff } zu 2 Vol. verdichtet

näherte.

Ich betrachtete es damals als Doppeltkohlenwasserstoff in einem vorgerückten Zustande der Zersetzung. Wollte man aber die Zusammensetzung dieses Gases als constant annehmen, so würde das die Reihe der Kohlenwasserstoffverbindungen vollzählig machen.

Nämlich

4 Vol. Wasserstoff } = 2 Vol. condensirten Einfach-Kohlenwasserstoffes (*Hydrogène bicarboné*).
4 „ Kohlenstoff }

4 Vol. Wasserstoff } = 2 Vol. condens. Dreiviertel-Kohlenwasserstoff (*Hydrogène sesquicarboné*)
3 „ Kohlenstoff }

4 Vol. Wasserstoff } = 2 Vol. condens. Halb-Kohlenwasserstoff (*Hydrogène protocarboné*).
2 „ Kohlenstoff }

4 Vol. Wasserstoff } = 2 Vol. condens. Viertel-Kohlenwasserstoff (*Hydrogène souscarboné*)*).
1 „ Kohlenstoff }

Die drei ersteren dieser Gase, und wahrscheinlich auch das vierte, sind fähig durch Einwirkung der Wärme ihr Volum zu verdoppeln, so dass dem Chemiker bei seinen Analysen theilweise Gemenge dieser acht Gase wohl vorkommen dürften. Das Vorhandenseyn des Viertelkohlenwasserstoffes werde ich indess nur dann als ausgemacht betrachten, wenn ich dieses Gas wiederholten Untersuchungen werde unterworfen haben.

Die neue Arbeit des Herrn *Dumas* über den Chlorkohlenwasserstoff ist für mich ein neuer Beweggrund diesen Gegenstand wieder aufzunehmen**).

---

3. *Ueber die Chinasäure und einige ihrer Verbindungen,*

von

*S. Baup****).*

(Vorgelesen in der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft des Waadtlandes am 25. April 1832.)

Die Chinasäure, als eine eigenthümliche Säure schon seit ziemlich langer Zeit festgestellt, ist bis auf die letzte-

*) Die von Herrn *Morin* gebrauchte Nomenklatur entspricht nicht, wie man sieht, seiner Betrachtungsweise der Zusammensetzung der hier abgehandelten Verbindungen; sie ist daher auch in vorstehender Uebersetzung nicht wörtlich, sondern dieser Ansicht gemäss, übertragen worden. Derselben liegt übrigens die Annahme zum Grunde, dass das Mischungs- oder Volumgewicht des Kohlenstoffes 38,26 betrage, oder halb so viel als nach *Berzelius*. *D.*

**) Herrn *Morin* scheint die Arbeit des Herrn Prof. *Liebig* über denselben Gegenstand noch unbekannt zu seyn, sonst würde derselbe die Richtigkeit der vorstehenden Resultate, die noch zu gar manchen Zweifeln Raum geben, auch durch Wägungen zu bestätigen gesucht haben. *D.*

***) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. LI. S. 56 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

ren Jahren nur sehr wenig studirt worden. Den Untersuchungen der Herren *Henry* und *Plisson* *) verdankt man die Kenntniss der wichtigsten ihrer Salze und die erste darüber angestellte Analyse. Eine neue Analyse ist unlängst von Herrn *Liebig* **) in einer wichtigen, die organische Chemie betreffenden, Abhandlung bekannt gemacht worden.

Ich will hier einige Resultate der Untersuchungen darlegen, welche ich in der Absicht unternahm, einen Theil der in der Geschichte dieses Körpers zahlreichen Lücken auszufüllen. Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, werde ich aus meiner Arbeit nur dasjenige ausziehen, was bis jetzt noch nicht veröffentlicht worden, und was ich mit dem Bekanntgemachten nicht übereinstimmend befunden habe.

Chinasäure.

Man liest in den chemischen Lehrbüchern, dass *Vauquelin* 1806 die, von ihm *acide kinique* benannte, Säure entdeckt habe. Es ist aber jedenfalls Sache der Gerechtigkeit, in Erinnerung zu bringen, dass diese Säure bereits 1790 als eine eigenthümliche Säure von *Hofmann*, Apotheker zu Leer, erkannt ward ***). Dieser Chemiker hatte das Kalksalz der Chinarinde, welches vor ihm schon von *Hermbstädt* und Anderen bemerkt worden war, untersucht, und es war ihm gelungen, die Säure desselben zu isoliren und krystallisirt zu erhalten. Weil er fand, dass sie sich von allen damals bekannten vegetabilischen Säuren unterschied, so gab er ihr den Namen *Chinasäure.*

Das Verfahren, welches mir zu gleicher Zeit als das zweckmässigste zur Darstellung dieser Säure erschienen ist, besteht darin, dass man sehr reinen chinasauren Kalk mit 0,16 Schwefelsäure und einer hinreichenden Menge Wasser zersetzt. Nach Abscheidung des schwefelsauren Kalkes dampft man mit der Vorsicht ab, nur sehr gelinde

*) Jahrb. XXVII. S. 89 ff.

**) N. Jahrb. IV. S. 229.

***) *Crell's* chemische Ann. 1790. 2. 314.

Wärme anzuwenden, sobald die Flüssigkeit sich der Syrupsconsistenz nähert; man beendet das Verdampfen in der Trockenstube, oder in freier Luft, wenn die Temperatur etwas erhöhet ist.

Man thut wohl, die Anwendung von Alkohol, um die letzten Antheile vom schwefelsauren Kalk abzuscheiden, zu vermeiden, weil dieser mit der Chinasäure eine Verbindung eingeht, wodurch sie fast unkrystallisirbar wird. Die erhaltene Säure wird endlich durch wiederholte Krystallisationen gereinigt. Bemerken will ich hierbei noch, dass das Bewegen, oft sogar eine blose Erschütterung einer sehr concentrirten Lösung dieser Säure, das Entstehen eines körnigen oder pulverigen Niederschlages darin zu Wege bringt, und dass man daher jede Bewegung vermeiden muss, wenn man grosse und schöne Krystall erhalten will.

Die Herren *Henry* und *Plisson* haben die Chinasäure zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	34,4320
Wasserstoff	5,5602
Sauerstoff	60,0078
	100,0000

und haben sie dargestellt durch $2C+4H+3O$, welche Formel in gar keiner Uebereinstimmung mit ihrer Sättigungscapacität steht.

Herr *Liebig*, welcher die Chinasäure in Verbinbindung mit Kalk analysirt hat, hat ihre Zusammensetzung folgendermassen festgestellt:

	Mittel aus 2 Versuchen.	Berechnung nach M. G.		
Kohlenstoff	46,193	15 At.	11,5656	46,13
Wasserstoff	6,101	24 „	1,4975	5,98
Sauerstoff	47,706	12 „	12,0000	47,89
	100,000		25,0631 *)	100,00

Die Analyse, welcher ich dieselbe Säure, ebenfalls im gebundenen Zustand, als gewässerten chinasauren

*) Oder vielmehr: 24,9631, denn 15 At. Kohlenstoff sind, mit Zugrundelegung der Zahlen von *Berzelius*, = 11,4656 und nicht 11,5656.

Kalk und basisches chinasaures Kupferoxyd, unterworfen, und welche ich nach der gewöhnlichen Weise, mittelst Kupferoxydes u. s. w., ausgeführt habe, hat mir Resultate geliefert, welche so gut mit der Untersuchung mehrer anderer chinasaurer Salze und mit der Theorie übereinstimmen, dass ich deren Ausdruck unmittelbar dem des Versuches substituiren zu müssen glaubte.

Wasserleere Chinasäure.

Kohlenstoff	15 At.	11,250	50,000	oder 50 Kohlenstoff,
Wasserstoff	20 „	1,250	5,556	} „ 50 Wasser.
Sauerstoff	10 „	10,000	44,444	
		22,500	100,000	

Ohne erklären zu wollen, in welcher Weise die Elemente, welche diesen Körper bilden, untereinander verbunden sind, will ich nur anführen, dass, sowohl nach meiner Analyse, als auch nach der des Hrn. *Liebig*, die Chinasäure denjenigen Kohlenstoff-haltigen Säuren beigeordnet werden muss, welche Sauerstoff und Wasserstoff in demselben relativen Verhältnisse, wie im Wasser, enthalten, wie diess z. B. mit der Essigsäure der Fall ist, und dass sie, wie diese letztere, als ein Hydrat des Kohlenstoffes betrachtet werden könnte.

Ausserdem will ich noch bemerken, dass, wenn meine Analyse dieser Säure und die der Holzfaser (bei 150° bis 177° getrockneten Buchsbaumholzes) durch Hrn. *Prout* genau sind, die Chinasäure und die Holzfaser, beide im trockenen Zustand, ein neues Beispiel von, mit ausserordentlich unähnlichen Eigenschaften begabten, isomerischen*) Körpern liefern würden.

Die krystallisirte Chinasäure ist nicht wasserleer; sie enthält vielmehr Wasser, welches in die Zusammensetzung der ausgetrockneten chinasauren Salze nicht mit eingeht. Aus

*) Zufolge der neuen von *Berzelius* zur Bezeichnung der verschiedenen Classen von isomerischen Körpern im ausgedehntesten Sinne vorgeschlagenen Bezeichnungsweise würden Chinasäure und Holzfaser wohl zu den *polymerischen* Körpern gehören, womit *Berzelius* solche Körper bezeichnet, worin dieselben Elemente zwar in gleicher relativer, aber nicht in gleicher absoluter Menge von M. G. enthalten sind. *D.*

der Menge von Kohlensäure, welche sie aus einem unlöslichen kohlensauren Salze zu entwickeln im Stande, (diese beträgt in getrocknetem Zustand auf 1 Gr. Säure in kleinen Krystallen 58,4 bis 58,8 Kub. Centim. bei 0° und 0,76ᵐ) habe ich ersehen, dass sie *ein* M. G. davon enthält, welches sie weder in trockener Luft, noch in der Wärme verliert.

Gewässerte oder kystallisirte Chinasäure.

Wasserleere Säure	1 M. G.	22,500	95,238 oder	47,619 Kohlenst.
Wassser	1 M. G.	1,125	4,762 oder	5,820 Wasserst.
				46,561 Sauerst.
		23,625	100,000	100,000

Das Mischungsgewicht der reinen Chinasäure wäre demnach, den Sauerstoff als Einheit gesetzt = 22,5 oder 22,713, wenn man, statt der von mir angenommenen genauen Multipeln, die Zahlen von *Berzelius* zum Grunde legt.

Chinasaure Salze.

In den neutralen chinasauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base wie 10: 1; und 100 Th. reine Säure sättigen eine solche Menge von Base, worin 4,444 Sauerstoff enthalten sind.

Chinasaures Natron.

Dieses Salz lässt sich sehr gut bereiten durch Sättigung von reiner oder krystallisirter Chinasäure mit kohlensaurem Natron (anstatt kaustischen Natrons, wie anderwärts angegeben ist) und freiwilliges Verdampfen der concentrirten Lösung. Im reinsten Zustande besitzt dieses Salz keinen bittern Geschmack. Es ist in der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 15° löslich.

Es ist nicht wasserleer, wie man geglaubt hat, sondern enthält 4 MG. Krystallisationswasser; seine Zusammensetzung ist:

Säure	72,581	84,906	100
Natron	12,903	15,094	17,777
Wasser	14,516		
	100,000	100,000	

Es ist mir nicht gelungen, weder die neutralen,

noch die sauren, *chinasauren Kali-* und *Ammoniak*-Salze krystallisirt zu erhalten.

Chinasaurer Kalk.

Dieses, in einigen Chinaarten in ziemlich reichlicher Menge enthaltene, Salz krystallisirt in rhomboïdalen Tafeln von ungefähr 78° und 112°, welche zuweilen durch Abstumpfung der beiden spitzen Kanten sechsseitig werden, und sich leicht in glänzende Blättern theilen lassen. Es ist in 6 Theilen Wasser von 16° löslich; seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur rasch zu oder ab. Es enthält 10 MG. Wasser und in 100 Theilen:

Säure	60,403	86,539	100
Kalk	9,396	13,461	15,555
Wasser	30,201		
	100,000	100,000	

Nach Herrn *Liebig* enthält dieses Salz: Säure 62,93; Kalk 8,87; Wasser 28,20.

Wenn es, wie dieser achtbare Chemiker ang[illegible]ern ausser Zweifel steht, dass man bei der Zersetzu[illegible] Pyrachinasauren Kalks in einer Röhre als Rückstand [illegible] spitzen sauren Kalk erhält: so ist es auch nicht minder wahr, dass durch Calcination des chinasauren Kalks in einem Platintiegel, bei hinreichender Hitze, wie die Herren *He*[illegible] und *Plisson* solches ausgeführt zu haben scheinen, reiner Kalk als Resultat der Calcination erhalten werden kann. Auf diese Art z. B. hat mir gewässerter chinasaurer Kalk in kleinen Krystallen 9,370 bis 9,397 Procent reinen Kalk geliefert.

Der chinasaure Kalk, welchen Herr *Liebig* zu s[illegible]aures Analyse angewandt hat, scheint nicht hinlänglich ausget[illegible]eine net gewesen zu seyn; hierin liegt, glaube ich, die Hauptursache der Verschiedenheit unserer Resultate. Es ist übrigens äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, die l[illegible]sisches Antheile des Krystallisationswassers aus diesem chinasa[illegible] ver- Salze, so wie auch aus einigen anderen, vollständig a[illegible] treiben; ich konnte sogar bei einer Temperatur von ungefähr 130° nicht mehr als 29,40 bis 29,56 Procente entfernen, wiewohl das Salz schon angefangen hatte sich zu bräunen;

daher musste ich mir auch hier, wie in anderen Fällen, Behufs der genauen Schätzung der Menge des Krystallisationswassers, damit helfen, dass ich sie mit der Menge der in diesen Salzen gefundenen Base in Uebereinstimmung zu bringen suchte.

Die Schwierigkeit, sich den chinasauren Kalk im Wege des Handels zu verschaffen, veranlasst mich, ein einfaches und wenig kostspieliges Verfahren zur Gewinnung desselben im Grossen, als Nebenproduct bei der Bereitung des schwefelsauren Chinin's, vorzuschlagen. Man macerirt gelbe Chinarinde mit einer hinreichenden Menge kalten Wassers, giesst nach Verlauf von zwei bis drei Tagen die Flüssigkeit ab, fällt das rohe Chinin durch Kalkmilch und trennt den Niederschlag, man setzt abermals Kalkmilch in Ueberschusse hinzu, trennt den neuen Niederschlag, wirft ihn als unnütz hinweg und dampft ab. Man kann auch, ehe man zum Verdunsten schreitet, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisiren und, sobald es nöthig ist, vom abgelagerten Gyps abgiessen. Die zur Syrupsdicke verdampfte Flüssigkeit gesteht in kalter Jahreszeit nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse, woraus man durch Verdünnen mit wenigem kalten Wasser und Auspressen rohen chinasauren Kalk, welcher leicht durch Kohle und wiederholte Krystallisation gereinigt werden kann, erhält. Nach dieser ersten Maceration der Chinarinde, der einzigen zu diesem Zweck anwendbaren, erschöpft man endlich die Rinde mit den üblichen Mitteln, Behufs der Auszichung des Chinins. Gegenwärtig, wo der grösste Theil der chemischen Kabinette nicht einmal eine Probe Chinasäure besitzt, wäre zu wünschen, dass ein Fabrikant, weniger verschwenderisch mit dem chinasauren Kalke, welchen er jährlich centnerweise wegwirft, dessen ungeachtet, etwas von diesem Salze für den Bedarf des Handels und der Wissenschaft aufbewahren möchte.

Chinasaurer Strontian.

Der chinasaure Strontian scheint mir mit dem Kalksalz isomorph zu seyn; sein schnelles Effloresciren und

das perlmutterartige Ansehen, welches er beim Aussetzen an der Luft annimmt, lassen ihn aber bald vom chinasauren Kalke, welcher dabei keine Veränderung erleidet, unterscheiden. Er ist auch löslicher wie dieser, denn er erfordert nur *zwei* Theile Wasser von 12° zur Auflösung, vom warmen noch weniger. Er enthält ebenfalls 10 MG. Wasser, wovon drei beim Efflorescirен verschwinden. Im unverwitterten Zustand enthält er:

Säure	55,901	77,586	100
Strontian	16,149	22,414	28,888
Wasser	27,950		
	100,000	100,000	

Chinasaurer Baryt.

Es reicht hin, eine Auflösung von Chinasäure mit kohlensaurem Baryt in Berührung zu bringen, um dieses Salz vollkommen neutral zu erhalten.

Ich habe es stets nur in Form von Dodecaëdern erhalten, welche durch Vereinigung zweier spitzer Pyramiden gebildet sind, aber niemals in Form von spitzen Oktaëdern, wie es die Herren *Henry* und *Plisson* beschreiben. Der chinasaure Baryt verwittert nicht an der Luft; er enthält 6 MG. Krystallisationswasser, und in 100 Th.

Säure	58,064	70,312	100
Baryt	24,516	29,688	42,222
Wasser	17,420		
	100,000	100,000	

Chinasaures Kupfer.

Man hat bis dahin unter dem Namen chinasaures Kupfer zwei wohlunterschiedene Salze vermengt. Das eine ist neutral, wiewohl es gleich allen Kupfersalzen schwach sauer reagirt; es erscheint in Nadeln von blassblauer Farbe, verwittert u. s. w. Das andere, welches ein basisches Salz ist, stellt sich in kleinen grünen Krystallen dar, verändert sich nicht an der Luft u. s. w.

Man erhält das neutrale chinasaure Kupfer, indem man eine Auflösung von Chinasäure mit kohlensaurem oder reinem Kupferoxyde digerirt, wobei nur Sorge zu tragen,

dass die Säure etwas vorwaltet; wenn sich während des Verdunstens ein grünliches Salz abscheiden sollte, so muss es sogleich entfernt werden. Durch Erkalten oder durch freiwilliges Verdampfen der Flüssigkeit krystallisirt das chinasaure Salz. Man löst es wiederholt in Wasser, welches etwas Chinasäure enthält, auf und lässt es von Neuem krystallisiren, wenn man es recht rein erhalten will; man wäscht es endlich mit etwas kaltem Wasser und legt es eine Zeit lang auf Fliesspapier unter eine befeuchtete Glocke.

Eine kalt bereitete Lösung dieses neutralen Salzes zersetzt sich bald ohne anscheinende andere Ursache, als die geringe Löslichkeit des entstehenden basischen Salzes. Diese theilweise Zersetzung wird durch Wärme beschleunigt; um ihr zu entgehen, ist es nöthig, dass man einen geringen Ueberschuss von Säure zu den Lösungen dieses Salzes, welche man krystallisiren lassen will, zusetze. Daher auch die Schwierigkeit, es ganz rein zu erhalten.

Das chinasaure Kupfer erscheint in blätterigen nadelförmigen Krystallen von blassblauer Farbe, welche an der Luft verwittern, indem sie $\frac{2}{5}$ ihres Krystallisationswassers verlieren. Es ist in nahe drei Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich, enthält 5 M. G. Wasser, und in 100 Theilen:

Säure	67,925	81,818	100
Kupferoxyd	15,094	18,182	22,222
Wasser	16,981		
	100,000	100,000	

Basisches chinasaures Kupfer.

Man kann dieses Salz unmittelbar darstellen durch Erhitzung einer verdünnten Lösung von Chinasäure mit kohlensaurem oder reinem Kupferoxyd in Ueberschuss, oder durch Wechselzerlegung eines chinasauren Salzes mittelst essigsauren Kupfers, aber nicht mittelst der schwefelsauren oder salpetersauren Salze dieser Base.

Dieses basische Salz erscheint in sehr kleinen, glänzenden Krystallen von schön grüner Farbe, ist an der Luft unveränderlich und erfordert 1150 bis 1200 Theile Was-

sers von 18° zur Auflösung; kochendes Wasser nimmt mehr auf. Das Salz krystallisirt bei und nach dem Erkalten heraus. Die Zusammensetzung ist recht merkwürdig:

Säure	57,931	67,742	100
Kupferoxyd	27,586	32,258	47,619
Wasser	14,483		
	100,000	100,000	

In diesem unregelmässig zusammengesetzten basischen Salze machen die Säure und das Wasser jedes $\frac{7}{15}$ von der Säure und dem Wasser des neutralen Salzes aus. Das Wasser verhält sich darin zur Säure wie 1 : 4, wie im neutralen Salze. Der Sauerstoff der Base beträgt $\frac{1}{8}$ vom ganzen Sauerstoffgehalte des Salzes, oder er verhält sich zu dem der Säure und des Wassers zusammengenommen wie 1:7 (im neutralen Salze beträgt er $\frac{1}{15}$ oder = 1:16). Der Sauerstoff des Wassers verhält sich zu dem der Säure = 1:2; dasselbe Verhältniss findet zwischen dem Wasserstoffe des Wassers und dem der Säure statt.

Chinasaures Blei.

Eine Auflösung von chinasaurem Blei krystallisirt erst bei einem so vorgerückten Grade der Concentration, dass es sehr schwierig ist, die in der Masse enthaltenen nadelförmigen Krystalle abzusondern. Ein Antheil von einer solchen Masse wurde getrocknet, dann zerrieben, und das Pulver so lang an einem erwärmten Orte der Luft ausgesetzt, bis weiter keine Gewichtsabnahme bemerkt werden konnte. In diesem Zustand enthielt das Salz 2 MG. Wasser, und bestand in 100 Theilen aus:

Säure	58,065	61,644	100
Bleioxyd	36,128	28,356	62,222
Wasser	5,807		
	100,000	100,000	

Basisches chinasaures Blei.

Es ist bekannt, dass, um dieses Salz darzustellen, es nur erforderlich ist, basisches essigsaures Blei mit einem chinasauren Salze, z. B. chinasaurem Natron, oder besser noch chinasaurem Ammoniak, zu vermischen; ich will da-

her nur bemerken, dass man, wegen der Löslichkeit des basischen chinasauren Salzes im basischen essigsauren, Sorge tragen muss, letzteres nur mit Vorsicht zuzusetzen, und besser noch, mit dem Zusatze desselben einzuhalten, bevor noch die Erzeugung des Niederschlages beendet ist. Auch ist es nöthig, wegen der grossen Tendenz dieses an Bleioxyd reichen Salzes, sich mit Kohlensäure zu verbinden, den wohl ausgewaschenen Niederschlag so viel wie mögsich vor dem Zutritte der Luft zu verwahren, ihn zwischen Fliesspapier auszupressen, dann unter der Luftpumpe oder auch nur unter einer Gloke neben Kalk oder Schwefelsäure vollends auszutrockenen und ihn endlich zu erwärmen, wenn das Salz Behufs der Analyse vollständig entwässert werden soll. Dieses basische Salz scheint sich auch zu bilden, wenn man eine Auflösung von neutralem chinasauren Blei eine Zeit lang mit Bleioxyd in Berührung setzt.

Wenn man diesem Salze das ganze Wasser, welches es im Hydratzustand enthält, bewahren will, so muss man einige Vorsichtsmassregeln anwenden; denn es reicht hin, es einer wenig feuchten Luft auszusetzen, um einen Verlust eines Theiles von diesem Wasser herbei zu führen. Die Versuche, welche ich in dieser Beziehung angestellt habe, genügen mir nicht; ich beschränke mich daher gegenwärtig blos darauf, die Zusammensetzung des basischen chinasauren Bleis anzugeben.

Säure	27,273	100
Bleioxyd	72,727	266,666
	100,000.	

Wie man sieht, so ist dieses Salz kein viertel-basisches, die Säure darin beträgt $\frac{7}{30}$ vom Säuregehalte des neutralen Salzes. Im gewässerten Salze scheint mir der Sauerstoff der Base $\frac{1}{7}$ vom ganzen Sauerstoffgehalte des Salzes auszumachen, oder, mit anderen Worten, sich zu dem der Säure und des Wassers zusammengenommen wie 1:6 zu verhalten; indess stehe ich nicht für die Richtigkeit dieses Punctes, bevor ich ihn nicht von Neuem bestätigt habe.

Herr *Liebig* erwähnt in der angeführten Abhandlung eines Versuches, welchen er zur Ermittelung der Zusam-

mensetzung dieses Salzes unternommen; 3,862 Grm. basisches chinasaures Bleioxyd lieferten ihm durch Behandlung mit Schwefelsäure 0,848 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Dieser einzige Versuch gestattete keine Folgerungen, ich führe ihn aber an, weil er der so eben von mir angegebenen Zusammensetzung zur Stütze dient; in der That, wenn man das mit der Schwefelsäure verbundene Bleioxyd auf das ausgetrocknete basische chinasaure Salz überträgt: so erhält man 72,48 für 100, was ein hinlänglich nahestehendes Resultat ist, besonders wenn man die kleine Menge von Kohlensäure, welche dieses Salz enthielt, dabei in Betracht zieht.

Chinasaures Silber.

Eine Auflösung von chinasaurem Silber, bei Ausschusse des Lichtes und bei sehr geringer Wärme, oder gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe verdampft, lieferte in beiden Fällen ein wasserleeres sehr weisses Salz in sphäroïdischen oder warzenförmigen Formen. Der Wärme ausgesetzt, schmilzt es, schwillt auf und hinterlässt, nach Ausstossung vieler Dämpfe, das Silber im metallischen Zustand. Es ist zusammengesetzt aus:

Säure	60,811	100
Silberoxyd	39,189	64,444
	100,000.	

Chinasaures Cinchonin.

Das chinasaure Cinchonin ist in der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 15° löslich. Es enthält 4 MG. Krystallisationswasser.

Dieses Salz erleidet von Seiten des Alkohols eine partielle Zerlegung. Löst man es in der Wärme in einer solchen Menge Alkohol, welche nicht hinreicht, um es nach dem Erkalten vollständig in Auflösung zu erhalten, so lagert sich ein Salz in glänzenden, farblosen Krystallen ab, welche kurze, zusammengedrückte, 4- oder 6seitige, schief abgestumpfte Prismen sind, und sich an der Luft, sowohl in trockener Luft, als bei gelinder Wärme, unverändert erhalten. Dieselben Krystalle werden nach Verlauf einer ziemlich langen Zeit völlig undurchsichtig;

ich habe nicht nachgesucht, ob diese Erscheinung in einer langsamen Aufnahme von Wasser an der Stelle des Krystallisationsalkohols, oder in einer einfachen Veränderung in der Form der krystallinischen Molecüle u. s. w. ihren Grund habe. Wie dem auch sey, die durchsichtigen Krystalle sind sehr löslich in Wasser; es reicht sogar hin, sie in feuchter Luft hin zu stellen, um ihre Lösung zu bewirken. In dem einen und dem andern Falle scheidet sich etwas Cinchonin aus; nur wenn die Menge des Wassers mehrere Male das Volum des Salzes übersteigt, lässt die anfangs klare Flüssigkeit dasselbe langsam und in sehr kleinen Krystallen fallen. Die Auflösung dieses Salzes stellt die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her, während dagegen die alkoholige Flüssigkeit, woraus sich diese Krystalle abgelagert haben, das blaue Papier röthet.

Chinasaures Chinin.

Auflöslich in 3,5 Theilen Wasser von 11° und in 8 Th. Alkohol von 88 Procent bei derselben Temperatur. Dieses Salz enthält, wie das vorhergehende, 4 MG. Krystallisationswasser.

Die von Herrn *Liebig* in seiner Denkschrift ausgesprochene Meinung, dass die Cinchonin- und Chininsalze, welche man bis dahin als neutrale betrachtet hatte, basische, und die, welche für saure gegolten, neutrale Salze seyen, giebt mir Veranlassung, auf diesen Gegenstand zurück zu kommen, in einem andern, den chlorwasserstoffsauren Salzen dieser Basen gewidmeten, Abschnitte.

Seitdem die vorstehende Abhandlung vorgelesen wurde, ist in dem letzten Junihefte des *Journal de Pharmacie* S. 293 eine neue Analyse der Chinasäure von Herrn *Henry* erschienen. Die bei 100° getrocknete Säure lieferte ihm:

Kohlenstoff	46,30
Wasserstoff	5,71
Sauerstoff	47,99
	100,00

Diese Zusammensetzung nähert sich, wie man sieht, sehr derjenigen, welche Herr *Liebig* angegeben hat. Es scheint mir nicht zweifelhaft, dass Herr *Henry*, wie zuerst, die krystallisirte, bei 100° getrocknete Säure, d. h. die gewässerte Chinasäure, welche ich im Vorhergehenden kennen gelehrt, angewandt habe; in der That weicht sie wenig ab von der Zusammensetzung dieser gewässerten, oder, wenn man will, nach Abzug *eines* MG. Wasserbestandtheile, von der der reinen Säure.

---

4. *Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Gummi,*

von

Simonin *).

Vier Unzen Senegalgummi von gelblich weisser Farbe wurden in einem Liter Regenwasser gelöst, die Lösung in ein hohes Gefäss gegossen, und 24 Stunden lang ein Strom von ungefähr 200 Liter Chlorgas hindurch geleitet. Die Flüssigkeit entfärbte sich nach und nach, trübte sich endlich, wurde und blieb opalisirend bis zum Ende der Operation. Sie besass einen starken Geruch nach Chlor, welchen sie beim Aussetzen an die Luft verlor. Die Nacht über wurde sie durchsichtig und wasserhell, und liess eine Menge nadelförmiger Krystalle fallen, welche für schwefelsauren Kalk erkannt wurden.

Nach Abscheidung dieser Krystalle wurde dieselbe Lösung eine gleich lange Zeit der Einwirkung einer ähnlichen Menge Chlorgases unterworfen, die Flüssigkeit färbte sich gelb, erlangte einen starken Chlorgeruch, welchen sie an der Luft verlor, und setzte abermals Gypskrystalle ab, dessen Erzeugung ohne Zweifel durch den Kalkgehalt des Gummis und einen kleinen Antheil Schwefelsäure bedingt wurde, die, wie ich mich späterhin überzeugte, in der zur Erzeugung des Chlors angewandten Salzsäure enthalten gewesen war und von ers-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. L. S. 319 ff. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos*.

term mit übergeführt wurde, da ich vernachlässigt hatte, es in gehöriger Weise zu waschen.

Bei der Untersuchung ergab sich, dass diese Lösung eine grosse Menge Chlorwasserstoffsäure enthielt. Mit Kreide gesättigt, lieferte sie keinen Niederschlag, welcher auf die Gegenwart von Citronsäure hätte können schliessen lassen. Demungeachtet war aber das Gummi fast vollständig verschwunden, die Flüssigkeit war viel weniger zähe als vor dem Versuche; sie hatte merkliche Veränderungen erlitten, deren Untersuchung von Interesse war. Sie wurde also mit kohlensaurem Kalke gesättigt, dann bis zur Syrupsconsistenz verdampft, und mit Alkohol vermischt, wodurch eine kleberige Substanz gefällt wurde. Mit Alkohol anhaltend gewaschen, zog diese Substanz die Feuchtigkeit der Luft an, in Wasser gelöst, fällte Schwefelsäure eine grosse Menge schwefelsauren Kalkes daraus nieder, beim Erwärmen entwickelte sich viel Salzsäure. Herr *Braconnot* betrachtete diesen, in vorhergehender Weise durch Alkohol gefällten, Körper als eine vegetabilische, durch Deshydrogenisation des Gummi's erzeugte, Säure. Mittelst Kalks und Salzsäure gelang die Abscheidung dieser Säure folgendermassen:

Die Flüssigkeit wurde mit einem Ueberschusse von Kalkstaub gesättigt, der Niederschlag auf einen Seihetuche gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und mittelst verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme zerlegt. Man erhielt eine kleberige Säure, welche Feuchtigkeit aus der Luft anzog und nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Diese Säure ist wenig löslich in rectificirtem Weingeiste, sie fällt essigsaures Bleioxyd, bringt aber in der Lösung des salpetersauren Silberoxydes keine bemerkbare Veränderung hervor; durch Kalkwasser in Ueberschuss und durch Barytwasser wird sie gefällt.

Mit den Salzbasen erzeugt sie unkrystallisirbare Verbindungen. Mit kohlensaurem Kalke gesättigt, erzeugt sie ein sehr lösliches Salz, welches durch Austrocknen das Ansehen von Gummi erhält, nicht feucht wird und worin

Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Kalk erzeugt. Essigsaures Bleioxyd bildet mit der Lösung desselben Salzes einen in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Nach diesen Eigenschaften zu schliessen, besitzt diese Säure wohl einige Aehnlichkeit mit der Aepfelsäure, sie hat aber einen minder starken Geschmack und konnte in keinerlei Weise zum Krystallisiren gebracht werden.

Zucker derselben Behandlung unterworfen, hat fast dasselbe Resultat geliefert; diese Säure ist wahrscheinlich dieselbe, welche Herr *Guérin* durch Behandlung des Gummi's mit Salpetersäure erhielt*).

Zur Metallurgie und Mineralchemie.

1. *Ueber das Kupfer,*

von

C. J. B. Karsten.

(Fortsetzung von S. 255 ff.)

Die bei der Bearbeitung des Kupfers entstehenden Abfälle, so wie alte und unbrauchbar gewordene Kupferarbeiten müssen wieder umgeschmolzen werden. Das Umschmelzen findet entweder in Heerden, mit Holzkohlen geschichtet, vor dem Gebläse, oder auf dem Heerd eines Flammenofens statt. Bei diesem Umschmelzen sind ganz dieselben Vorsichtsmassregeln anzuwenden, wie bei dem Hammergaarmachen des Gaarkupfers, um weder zu junges, noch übergaares Kupfer zu erhalten. Der Grad der Gaare, d. h. der nothwendige Oxydulgehalt des nicht völ-

*) Vgl. den vorigen Band vorliegender Zeitschrift S. 223 Anm. — Zugleich macht Herr *Simonin* aufmerksam auf die Verschiedenheit der von ihm erhaltenen Resultate mit *Guérin's* Angaben über denselben Gegenstand und fordert denselben zur Wiederaufnahme und weitern Verfolgung dieser Versuche auf. *D.*

lig reinen Kupfers, hängt, eben so wie beim Hammergaarmachen des Gaarkupfers, von der Quantität und von der Beschaffenheit der das Kupfer verunreinigenden Substanzen ab. Das Umschmelzen des *reinen* Kupfers ist mit denselben Schwierigkeiten verbunden, wie das Hammergaarmachen des reinen Gaarkupfers. Zuweilen wird das Kupfer in Tiegeln umgeschmolzen. Man kann sich dazu füglich der Kohlentiegel bedienen, wenn nur nicht Kohle in Substanz mit in den Tiegel gebracht wird, insofern man nämlich nicht die Absicht hat, dem umzuschmelzenden Kupfer einen Gehalt von Oxydul zu entziehen. Beim Umschmelzen des ganz reinen Kupfers in Tiegeln muss dasselbe in starker Hitze eingeschmolzen, und dann in dem unbedeckten Tiegel einige Zeit in sehr mässiger Schmelzhitze so lange erhalten werden, bis es die richtige Temperatur angenommen hat, um in die Formen ausgegossen werden zu können. Ohne diese Vorsichtsmassregeln hat man das Steigen in den Formen zu erwarten, wodurch das Kupfer zur Bearbeitung unter den Hämmern und Walzen unbrauchbar wird. Ist das in Tiegeln umzuschmelzende Kupfer zwar rein, aber durch einen Oxydulgehalt brüchig, oder befindet es sich in dem Zustande des reinen übergaaren Kupfers: so muss es, mit gepulverten Holzkohlen geschichtet, in einem leichtbedeckten Tiegel geschmolzen, nach erfolgter Schmelzung umgerührt, dann noch einige Zeit in starker Hitze erhalten, demnächst abgeschäumt werden und in verminderter Schmelzhitze längere Zeit bei ganz unbedecktem Tiegel stehen bleiben. Alsdann bedeckt man den Tiegel wieder, giebt noch einmal starke Schmelzhitze, und vermindert dieselbe nach und nach bis zu dem Grade der Temperatur, in welcher das Kupfer in Formen ausgegossen werden kann. Wäre das umzuschmelzende reine Kupfer mit einem Kohlegehalte verunreinigt und dadurch rothbrüchig geworden, so muss es ebenfalls in starker Hitze eingeschmolzen, dann in dem ganz unbedeckten Tiegel von Zeit zu Zeit und wiederholt umgerührt werden. Bei dieser Umschmelzarbeit muss die Schmelzhitze abwechselnd gesteigert und wieder vermindert werden, bis

alle Kohle verbrannt ist, worauf man abermals eine starke Hitze giebt, und diese, bei unbedecktem Tiegel, bis zu dem Grade vermindert, dass das Kupfer in die Formen gegossen werden kann. Das häufige Umrühren ist beim Tiegelschmelzen durchaus nothwendig, damit die ganze Masse des Kupfers gleichartig wird. Das mit Kohle verbundene Kupfer hat wenig Neigung sich mit dem reinen Kupfer zu vereinigen, wesshalb sich, wenn man das Umrühren unterlässt, in dem umgeschmolzenen Kupfer Schichten von Kupfer in einem verschiedenen Zustande von Gaare bilden, welche das Kupfer, bei einer übrigens vortrefflichen Beschaffenheit, schieferig und rissig, und daher zu feinen Arbeiten unanwendbar machen. Sogar das Kupfer, welches schon Kohle aufgenommen hat, verbindet sich nicht leicht mit dem Kupfer, welches noch Oxydul zurück hält, oder die Reduction des Oxyduls erfolgt vielmehr nicht leicht durch die geringe Quantität Kohle, welche mit einem andern Antheil Kupfer verbunden ist, wenn die Einwirkung nicht durch häufiges Umrühren befördert wird. Das Umschmelzen des Kupfers in Tiegeln, wenn dasselbe nämlich zu den feinsten Arbeiten angewandt wird, und den höchsten Grad der Festigkeit erhalten soll, ist daher eine sehr mühsame, beschwerliche und kostbare Arbeit, welche eine sehr genaue Kenntniss von dem Verhalten des Kupfers voraussetzt. Davon sehr verschieden ist das Umschmelzen des gewöhnlichen, unreinen, hammergaaren Kupfers in Tiegeln, welches indess nur selten, und niemals bei Arbeiten im Grossen vorgenommen wird, und wobei immer wieder ein gewöhnliches, wenig Festigkeit besitzendes Kupfer erfolgt. Bei diesem Umschmelzen des hammergaaren unreinen Kupfers muss der Zusatz von Kohle vermieden werden, um nicht das Oxydul zu zerstören, mit welchem das Kupfer nothwendig verunreinigt bleiben muss, um nicht noch mehr an Festigkeit zu verlieren. Aus eben diesem Grunde muss die Schmelzung auch in bedeckten Thontiegeln vorgenommen werden.

In der Schmelzhitze und bei starkem Luftzutritte verbrennt das Kupfer mit einer schönen grünen Flamme. In

schwacher Glühhitze überzieht es sich mit einer Rinde von Oxyd (Kupferhammerschlag), welche gewöhnlich eine rothe Farbe besitzt, und nur bei einem anhaltenden Luftzutritt eine schwarze Farbe annimmt, indem sich das rothgefärbte Oxyd, oder das Kupferoxydul, stärker oxydirt. Damit sich das schwarze Oxyd bildet, ist schon eine starke Kruste von Grünspan oder von Kupferhammerschlag erforderlich, welche nicht mehr mit dem regulinischen Kupferkern in unmittelbarer Verbindung steht, sondern sich von demselben abgelöst hat. Das Oxydul des Kupfers wird bei den metallurgischen Processen, welche die Verarbeitung der Kupfererze und des Kupfers zum Gegenstande haben, jederzeit, das Kupferoxyd fast nur bei den Röstarbeiten gebildet. Weil 100 Theile Kupfer im Zustande des Oxyduls mit 12,636 Sauerstoff verbunden sind, so besteht das Oxydul aus 88,78 Kupfer und 11,22 Sauerstoff. Das Oxydul scheint sich in jedem Verhältnisse mit dem regulinischen Kupfer in der Schmelzhitze zu vermengen. Hammergaares Gaarkupfer von 8,7574 specifischem Gewicht, welches absichtlich in einem sehr hohen Grade übergaar gemacht, und dadurch so roth- und kaltbrüchig geworden war, dass es in keiner Temperatur mehr geschmiedet werden konnte, ohne fast zu zerfallen, enthielt 13,47 Procent Oxydul, und besass nur noch ein specifisches Gewicht von 8,0552. Der Oxydulgehalt des Kupfers macht dasselbe zu allen solchen polirten Arbeiten, welche eine vollkommene gleichartige Beschaffenheit des Kupfers verlangen, z. B. zu Platten für die Kupferstecher, ganz unbrauchbar, indem sich undichte und weiche Stellen (sogenannte Aschenflecke) bilden, welche durch das Oxydul veranlasst werden. Bei gewöhnlichen polirten Arbeiten kommen solche Stellen wenig zum Vorschein. Das reine Kupfer ist daher zu jenen Platten nur dann anzuwenden, wenn es nicht durch den Oxydulgehalt in einen übergaaren Zustand versetzt ist. Unreines Kupfer, welches die Hammergaare hat, ist, wegen seines alsdann nothwendigen Oxydulgehaltes, zu jenem Zwecke ganz unbrauchbar. — Das Kupferoxydul färbt die Glasflüsse und die Schla-

cken roth, obgleich die rothe Farbe, wenn nur wenig Kupferoxydul und grosse Quantitäten von anderen Metalloxyden vorhanden sind, verdrängt wird.

Das *Kupferoxyd*, welches eine schwarze Farbe besitzt, und in Verbindung mit Wasser (als Kupferoxydhydrat) eine schöne blaue Farbe annimmt, besteht aus 79,825 Kupfer und 20,175 Sauerstoff, In Verbindung mit Kohlensäure ohne Wasser hat es eine schöne braune, und in Verbindung mit Kohlensäure und Wasser eine grüne oder auch eine blaue Farhe. Wird das Oxyd, ohne Luftzutritt und ohne Kohle, mit Kupfer geglüht oder geschmolzen, so ändert es sich in Oxydul um, indem zugleich eine verhältnissmässige Quantitität Kupfer in Oxydul umgewandelt wird. Wenn keine Schmelzhitze, sondern nur eine anhaltende Glühhitze angewandt ward, so erfolgt keine Vermischung des Oxyduls mit dem regulinischen Kupfer.

Das Wasser wird in keiner Temperatur durch das Kupfer zersetzt, und desshalb bleibt das Kupfer auch im reinen Wasser unverändert. Die feuchte Luft wirkt nur sehr schwach und langsam auf das reine Kupfer, und es ist noch nicht einmal entschieden, ob das ganz reine Metall überhaupt eine Veränderung an der feuchten Atmosphäre erleidet, welche bei dem nicht ganz reinen Kupfer darin besteht, dass sich mit der Zeit ein Ueberzug von kohlensaurem Kupferoxydhydrate (Kupferrost) bildet. In reiner Salzsäure sowohl, als in dem Wasser, welches Chlorsalze aufgelöst enthält, bleibt das reine Kupfer unverändert, wenn die Flüssigkeit von aller Luft befreit ist, und wenn der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten wird. Findet dieser aber Statt, so löst sich das regulinische Kupfer nach und nach und ganz vollständig in Salzsäure auf, indem sich zuerst ein Chlorür bildet, welches erst dann in ein Chlorid umgeändert wird, wenn entweder alles Kupfer vollständig aufgelöst, oder wenn die Salzsäure gesättigt ist. Reicht die Salzsäure nicht hin, um alles Kupfer aufzulösen, so erfolgt die Umänderung des Chlorürs in Chlorid durch Abscheidung eines basischen Salzes, welches auch dann erhalten wird, wenn die Salzsäure

zwar hinreichte, um alles Kupfer aufzulösen, aber nicht um das Chlorür vollständig in Chlorid umzuändern. Es versteht sich von selbst, dass die Auflösung des Kupfers in Salzsäure ohne die mindeste Spur von Gasentwickelung stattfindet. Auch von dem Wasser, welches Chlorsalze aufgelöst hat, wird das Kupfer sehr leicht angegriffen und zuletzt gänzlich in ein basisches Salz umgeändert, wenn die atmosphärische Luft freien Zutritt hat. Desshalb sind die kupfernen Gefässe, Röhren, Bleche u. s. f. einer ziemlich schnell erfolgenden Zerstörung ausgesetzt, wenn sie mit Wasser, welches Chlorsalze enthält, und mit der atmosphärischen Luft zugleich in Berührung stehen. In der erhöheten Temperatur (in der Wassersiedehitze) wird die Wirkung noch mehr befördert, sobald durch eine starke Entwickelung von Wasserdämpfen der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht mehr abgehalten wird. — Auch die Schwefelsäure greift das regulinische Kupfer in der gewöhnlichen Temperatur nur in dem Verhältniss an, in welchem die Luft einen freien Zutritt hat. In der erhöheten Temperatur tritt diese Zerstörung des Kupfers erst dann ein, wenn durch die Dampfentwickelung die atmosphärische Luft nicht mehr abgehalten wird. Flüssigkeiten, welche vegetabilische Säuren enthalten, können daher zwar ohne Besorgniss in kupfernen Gefässen gesotten werden, aber sie dürfen nicht darin erkalten.

Die Verbindung des Kupfers mit *Kohle* giebt ein merkwürdiges Beispiel von der Verminderung der Festigkeit des Kupfers durch ein Minimum einer fremdartigen Beimischung. Es ist schon bemerkt worden, dass diese Verminderung, bei ganz reinem Kupfer, vorzüglich nur in der erhöheten Temperatur stattfindet, wogegen das unreine Kupfer seine Festigkeit durch einen sehr geringen Kohlegehalt in einem ungleich höhern Grade verliert. Das Kupfer lässt sich von dem Kohlegehalte leicht befreien, wenn es im geschmolzenen Zustande der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird. Die Kohle verbrennt gänzlich, wenn das flüssige Metal wiederholt durchgerührt wird. Lässt man aber der at

mosphärischen Luft zu lange einen freien Zutritt, so wird es wieder mit Kupferoxydul verunreinigt, und erleidet abermals eine Verminderung seiner Festigkeit, welche sich in einem geringern Grad in der erhöheten, als in der gewöhnlichen Temperatur zu erkennen giebt.

Es ist sehr schwierig, die höchst geringe Menge von Kohle, welche das Kupfer aufnimmt, mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Nach meinen Untersuchungen scheint es, dass das Kupfer überhaupt nicht mehr als 0,2 Procent Kohle aufzunehmen vermag, dass es sich aber, bis zu diesen Maximo in allen Verhältnissen bis zu einer nicht bestimmbaren Spur mit der Kohle vereinigt. Die Verbindung im Maximo, welche sich durch ihre ausgezeichnet blasse gelblichrothe Farbe und durch den sehr starken Metallglanz zu erkennen giebt, lässt sich am besten darstellen, wenn man reines Kupfer einige Stunden lang mit ausgeglühetem Kienruss cementirt, und die Temperatur zuletzt bis zum Schmelzen des Kupfers erhöhet. Alle Kupferkönige, welche Kohle enthalten, zeigen auf der erstarrten Oberfläche ein eigenthümliches krystallinisches Gefüge, welches man mit dem Namen des *gestrickten* Gefüges bei den regulinischen Metallen zu bezeichnen pflegt. Dieses gestrickte Ansehen haben die Kupferkönige niemals, welche keine Kohle enthalten. Um zu untersuchen, ob das Kupfer Oxydul oder Kohle aufgenommen hat, darf dasselbe aus einleuchtenden Gründen, in Säuren nicht aufgelöst werden, weil sich dadurch nicht einmal ausmitteln lassen würde, ob eine solche Beimischung stattfindet, noch weniger aber die Quantität des Oxyduls oder der Kohle bestimmt werden könnte. Die Zersetzung des Hornsilbers durch Kupfer, ohne Zusatz von Salzsäure, gelingt nicht, weil ein basisches salzsaures Kupfersalz das Hornsilber sowohl, als das Kupfer, mit einer so dichten Rinde bekleidet, dass die nach Verlauf von vielen Monaten sehr schwach vorgeschrittene Reduction, endlich ganz aufhört. Der Zusatz von Salzsäure, durch welchen der Reductionsprocess befördert wird, macht aber wieder die Bestimmung des Oxydul- oder des Kohlegehaltes des

Kupfers unzulässig. Mit dem besten Erfolge kann man sich dagegen zur Analyse der Kupferarten des frisch bereiteten krystallisirten salpetersauren Silberoxydes bedienen. Ein Kupferkorn von 8 bis 10 Grammen lässt sich in der wässerigen Auflösung des salpetersauren Silberoxydes schon im Verlaufe von 6 bis 8 Tagen vollständig in salpetersaures Kupferoxyd umändern. Weil weder das Kupferoxyd, (welches im Kupfer niemals vorhanden seyn kann) noch das Kupferoxydul das Silbersalz zerlegen, so kann jede Spur von oxydirtem Kupfer bei dem reducirten Silber aufgefunden werden. Die Quantität des Kupferoxyduls durch Digeriren des reducirten und wohl ausgesüssten regulinischen Silbers mit kohlensaurem Ammoniak, und durch die weitere bekannte Behandlung der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff zu bestimmen, ist weniger anzurathen, als das Silber in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung durch Verdampfen in gelinder Wärme zu neutralisiren, das erhaltene Metallsalz mit Wasser zu übergiessen, das Silber durch Salzsäure abzuscheiden, und aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupfer durch Schwefelwasserstoff niederzuschlagen. Dieses Verfahren, die Menge des Kupferoxyduls zu bestimmen, würde unrichtig seyn, wenn die letzten Antheile des durch Kupfer reducirten Silbers wirklich, wie behauptet worden ist, noch Kupfer enthielten. Ein solcher Erfolg tritt aber, wenigstens bei einem Uebermasse von salpetersaurem Silberoxyde, nicht ein, sondern das reducirte, in Salpetersäure wieder aufgelöste und mit Salzsäure wieder niedergeschlagene Silber, hinterlässt eine saure Flüssigkeit, in welcher sich durch Schwefelwasserstoffammoniak keine Spur von Kupfer auffinden lässt, wenn das zur Zersetzung des Silbersalzes angewandte Kupfer selbst von beigemengtem Kupferoxydule ganz frei war. Enthält das Kupfer Beimischungen von Blei, Zinn, Zink, Arsenik, so finden sich dieselben in der salpetersauren Auflösung, weil diese Metalle das salpetersaure Silberoxyd ebenfalls zersetzen Wenn das Kupfer nicht frei von Kupferoxydul gewesen

ist, und dabei zugleich mit Blei verunreinigt war, so findet man bei dem reducirten Silber, ausser dem Kupferoxydulgehalte des untersuchten Kupfers, auch Spuren von Bleioxyd. Bekanntlich zerlegt das Antimon ebenfalls das salpetersaure Silberoxyd. Weil die wässerige Auflösung dieses Salzes aber in einem ziemlich verdünnten Zustande bei dem Reductionsprocess angewandt wird, so scheidet sich das Antimon als ein basisches Salz wieder ab, und bleibt beim Aussüssen des Silberniederschlags als oxydirtes Metall bei dem regulinischen Silber zurück. Nach dem Wiederauflösen des Silbers in Salpetersäure, und nach dem Abdunsten der Auflösung in gelinder Wärme, erhält man den ganzen Antimongehalt des Kupfers, wenn das salpetersaure Silbersalz mit vielem Wasser übergossen wird. Diess ist auch das einzige, mir bekannte Mittel, die geringen und nicht wägbaren Quantitäten von Kohle auszumitteln, welche das Kupfer aufgenommen haben kann. Obgleich nämlich der ganze Kohlegehalt des Kupfers sich bei dem regulinischen Silber findet, welches durch die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds erhalten wird: so ist die Quantität gewöhnlich doch so geringe, dass sich das Silber ungefärbt und ganz vollständig in Salpetersäure auflöst, und erst durch Auflösung des in gelinder Wärme abgedunsteten und dadurch neutralisirten Silbersalzes mit vielem Wasser, zum Vorscheine kommt. Enthält das Kupfer keine Kohle: so geben die Krystalle des salpetersauren Silberoxyds eine ganz ungefärbte Auflösung; war aber ein Kohlegehalt vorhanden: so giebt sich derselbe durch die braune Färbung der wässerigen Auflösung zu erkennen, die sich nach einiger Zeit klärt, und die Kohle als ein schwarzbraunes Pulver absetzt. Es ist allerdings sehr möglich, sogar sehr wahrscheinlich, dass der Kohlegehalt des Kupfers auf diese Weise nicht ganz genau und vollständig ausgemittelt werden kann, weil die Salpetersäure nicht ohne Einwirkung auf die Kohle seyn wird; allein es ist bis jetzt noch kein anderes Mittel zur Bestimmung des Kohlegehaltes bekannt, und der Verlust kann nur unbedeutend seyn, wenn bei der Auflösung des niedergeschla-

genen Silbers ein Uebermass von Säure möglichst vermieden, und wenn beim Auflösen des Silbers sowohl, als beim Abdunsten des Silbersalzes eine sehr geringe Digerirwärme angewandt wird.

Bringt man reines Kupfer auf eine rothglühende Capelle unter der Muffel des Probirofens: so erfolgt die Umänderung des Kupferoxyduls in Oxyd erst alsdann ganz vollständig, wenn alles Kupfer oxydirt ist. Das oxydirte Kupfer besitzt aber nicht die Eigenschaft des Blei- und Wismuth-Oxydes, von der Capellenmasse aufgenommen zu werden, weil ein zu hoher Grad von Hitze erforderlich seyn würde, um das Kupferoxyd in den flüssigen Zustand zu versetzen. Desshalb lässt sich auch im Grossen das Silber von dem Kupfer durch die Treibarbeit nicht scheiden. Die Scheidung erfolgt aber, wenn das Kupferoxydul durch Bleioxyd leichtflüssiger gemacht wird Von den Verhältnissen des Bleies zum silberhaltigen Kupfer für die verschiedenen Quantitäten des mit dem Kupfer verbundenen Silbers ist schon in der Abtheilung 4. geredet worden. Im Grossen gewinnt man das Silber aus dem silberhaltigen Kupfer, unmittelbar durch die Treibarbeit und mit einem Zusatze von Blei, nur zuweilen in besonderen Fällen, wenn wenig Kupfer mit vielem Silber verbunden ist. Bei dem Cupelliren oder Abtreiben des Silberkupfers mit Blei, bildet sich niemals Kupferoxyd, sondern immer Kupferoxydul, weil das durch einen Zufall etwa entstehende Kupferoxyd durch die Glätte sogleich wieder in Oxydul umgeändert werden würde. In vielen Fällen enthalten die zu vertreibenden Werke kleine Beimischungen von Kupfer. Diese Verunreinigung mit Kupfer trägt zum leichtern Abfliessen der Glätte aus der Glättgasse sehr viel bei, weil die Glätte durch eine geringe Quantität Kupferoxydul dünnflüssiger gemacht wird. Der geringe Kupfergehalt zeigt sich in der Glätte vom Anfange bis zur gänzlichen Beendigung der Treibarbeit. Weil das Kupferoxydul die Glätte strengflüssiger macht, so ist es beim Vertreiben der kupferhalti-

gen Werke um so nothwendiger, die Glättgasse in der Nähe der Feuerbrücke, und nicht derselben gegenüber, anzubringen.

Wenn *Kupferoxyd* mit *regulinischem Blei* (ohne Zusatz von Kohle und ohne Zutritt von Luft, also in bedeckten Tiegeln) geschmolzen wird: so hängt der Erfolg der Schmelzung ganz von dem Verhältnisse des Bleies zum Kupferoxyd ab. Ist das Blei in zureichender Menge vorhanden, so wird alles Kupferoxyd in Oxydul umgeändert, und man erhält eine oxydirte Verbindung von Glätte und Kupferoxydul, die nur dann noch Kupferoxyd enthält, wenn das Blei zur Zersetzung des Oxydes nicht hinreichte. Wird das Blei im Uebermass angewandt, so entstehet, ausser dem Gemische von Metalloxyden, (von Glätte und Kupferoxydul) noch ein Metallkönig, welcher regulinisches Kupfer enthält. Das *Blei* zersetzt nämlich das *Kupferoxydul*, obgleich sehr unvollständig, weil das Streben des Kupferoxyduls zur Vereinigung mit der Glätte, die Wirkung des Bleies auf das Kupferoxydul vermindert, und zum Theile ganz aufhebt. Enthielt das Kupferoxyd etwas Silber, oder Silberoxyd, beigemengt, so findet sich der ganze Silbergehalt in dem Metallkönig, und das oxydirte Gemisch hält kein Silber mehr zurück. — Die Verwandtschaft des Kupfers und des Bleies zum Sauerstoffe scheint fast gleich gross zu seyn, denn wenn *regulinisches Kupfer* mit *Glätte* geschmolzen wird, so entsteht ebenfalls ein Gemenge von Kupferoxydul und von Glätte, und ein Metallkönig, welcher Blei enthält. Durch das grösste Uebermass von Kupfer lässt sich aber die Glätte niemals vollständig reduciren, sondern das sich bildende oxydirte Gemisch enthält immer noch Bleioxyd. Der Silbergehalt des regulinischen Kupfers, welches mit Glätte geschmolzen wird, findet sich gänzlich in dem aus Blei und Kupfer bestehenden Regulus, und das oxydirte Gemisch enthält keine Spur von Silber mehr. Die Abscheidung des Silbers aus dem Kupfer durch Schmelzen des silberhaltigen Kupfers mit Glätte würde bei der Ausübung im Grossen nicht vortheilhaft seyn, weil eigentlich keine Abscheidung des Sil-

bers vom Kupfer, sondern nur eine Concentration des Silbergehaltes Statt findet, und weil man durch den Schmelzprocess nicht allein regulinische, sondern auch oxydirte Verbindungen von Blei und Kupfer erhält, deren weitere Verarbeitung einen grossen Bleiverlust veranlassen würden.

Die neutrale Verbindung des Kupfers mit *Schwefel* kommt auch in der Natur (als Kupferglaserz) vor. Diese Verbindung des Kupfers mit Schwefel im Kupferglaserz entspricht der Verbindung des Kupfers mit Sauerstoff im Kupferoxydul. 100 Theile Kupfer sind darin mit 25,43 Schwefel vereinigt, oder das Schwefelkupfer besteht aus 79,73 Kupfer und 20,27 Schwefel. Ungleich häufiger als diese Verbindung wird aber die Vereinigung des Schwefelkupfers mit anderen Schwefelmetallen, besonders mit Schwefeleisen, in der Natur angetroffen. Von welcher Art die Verbindung des Schwefelkupfers mit dem regulinischen Kupfer ist, welches als Rothkupfer, oder als Schwarzkupfer, beim Verschmelzen der Kupfererze erhalten wird, ist noch nicht näher untersucht. Das Rothkupfer kann aber sehr veränderliche und ganz unbestimmte Quantitäten von Schwefel enthalten. Auch das Schwefelkupfer (Rohstein, Kupferstein, Kupferblech) welches beim Verschmelzen der Kupfererze dargestellt wird, enthält sehr veränderliche Verhältnisse von Kupfer und Schwefel. Sehr oft ist dem Schwefelkupfer aber auch eine Quantität regulinisches Metall ganz mechanisch beigemengt. Das Schwefelkupfer verbindet sich durch unmittelbares Zusammenschmelzen nicht mit dem Kupfer, sondern man erhält immer wieder Kupfer und Schwefelkupfer in den angewandten Verhältnissen. Es scheint daher kaum, dass das Schwefelkupfer im Rothkupfer chemisch mit dem regulinischen Kupfer verbunden ist. Ohne Luftzutritt bleibt das Schwefelkupfer in der stärksten Glühhitze, selbst bei einem Zusatze von Kohle, ganz unverändert. Aber beim Rösten des Schwefelkupfers wird der grösste Theil des Schwefels als schwefelige Säure verflüchtigt, und es bildet sich nur wenig Kupfervitriol, zu dessen Zerlegung ein höherer Hitzgrad erforderlich ist. Nach der vollständigen Rö-

stung bleibt alles Kupfer im Zustande des Kupferoxydes zurück, welches aber, selbst wenn die Röstung mit der grössten Vorsicht im Flammenofen vorgenommen wird, immer noch kleine Antheile von Schwefelsäure in dem basischen schwefelsauren Kupferoxyde zurück hält. Wenn das Schwefelkupfer Silber oder Schwefelsilber enthält, so findet sich das Silber in den gerösteten Rückständen nicht als regulinisches Silber, sondern als Silberoxyd, weil das Kupferoxyd die Eigenschaft besitzt, das Silber in der erhöheten Temperatur zu oxydiren. Die Reduction des Silberoxyds in dem gerösteten Kupferstein ist dann nicht minder schwierig durch die Kohle zu bewerkstelligen als die des Kupferoxydes.

Das Kupfer ist dem Schwefel näher verwandt als das Blei, denn das *Blei* ist ganz ohne Wirkung auf das *Schwefelkupfer*. Enthält das Schwefelkupfer etwas Schwefelsilber beigemischt, so wird ein grosser Theil des Schwefelsilbers durch das regulinische Blei zerzetzt, indem sich Schwefelblei bildet, und das Silber mit dem, in Ueberschusse dem geschmolzenen Kupfersteine zugesetzten, regulinischen Blei in Verbindung tritt. Man benutzt dieses Verhalten des Bleies zum Schwefelkupfer und Schwefelsilber, um dem Kupfersteine das Silber zu entziehen. Die erhaltenen Werke enthalten nicht mehr Kupfer, als dem Kupfersteine zufällig regulinisches Kupfer beigemengt war. Ein sehr grosser Theil des Silbers bleibt indess in Verbindung mit dem Kupferstein, und muss erst durch die folgende Bearbeitung desselben gewonnen werden. — Wenn man aber umgekehrt *Bleiglanz* mit *regulinischem Kupfer* zusammen schmelzt, so vermag das Kupfer keineswegs dem Bleiglanz allen Schwefel zu entziehen, wenn es auch in grossem Uebermass angewandt wird. Es bildet sich immer eine regulinische Verbindung von Blei mit Kupfer, und ein aus Schwefelkupfer und Schwefelblei zusammengesetztes Schwefelmetall. Enthält das regulinische Kupfer Silber, so vereinigt sich dasselbe theils mit dem Metallgemische, theils mit dem Schwefelmetallgemische. Das silberhaltige Ku-

pfer lässt sich also durch Zusammenschmelzen mit Bleiglanz nur sehr unvollständig entsilbern, und es erfolgen dabei ausserdem sehr kupferreiche Werke.

Schwefelkupfer wird durch das Zusammenschmelzen mit *Glätte* (ohne Kohle, also im Tiegel, oder auf dem Heerd eines Flammenofens) vollständig zerlegt, wenn die Glätte in zureichender Menge vorhanden ist. Es bilden sich schwefelige Säure und Kupferoxydul, wobei eine verhältnissmässige Menge Glätte zu Blei reducirt wird. Das im Schwefelkupfer etwa vorhandene Silber findet sich, in sofern das Schwefelkupfer durch die Glätte vollständig zerlegt worden ist, sämmtlich in dem reducirten Blei, und die sich bildende oxydirte Verbindung von Kupferoxydul und Glätte hält keine Spur davon zurück. Dennoch lässt sich das Schwefelkupfer durch Zusammenschmelzen mit Glätte im Grossen nicht mit Vortheil entsilbern, weil ein grosses Uebermass von Glätte vorhanden seyn muss, um die Entschwefelung des Kupfersteines zu bewirken. Ein Theil der Glätte wird nämlich durch das Kupferoxydul gebunden, und bleibt dadurch ohne Wirkung auf das Schwefelkupfer. Wenn aber nicht Glätte genug vorhanden ist, um allen Kupferstein vollständig zu entschwefeln, so erhält man Werke, Kupferstein und eine Verbindung von Kupferoxydul mit Glätte. Schwefelblei bildet sich bei diesem Processe niemals, und eben so wenig regulinisches Kupfer, wesshalb die Werke ganz kupferfrei ausfallen, wenn nicht etwa der Kupferstein etwas regulinisches Kupfer mechanisch beigemengt enthält. So lange aber das Schwefelkupfer noch nicht vollständig zerlegt ist, so lange kann auch der Silbergehalt desselben nicht vollständig in den Werken erhalten werden. Herr *Berthier* hat gezeigt, dass die Einwirkung der Glätte auf das Schwefelkupfer so gering, und die Neigung des Kupferoxyduls sich mit der Glätte zu verbinden, so gross ist, dass zu einer vollständigen Zerlegung des Kupfersteins etwa 24 bis 25 mal so viel Glätte, dem Gewichte nach, erforderlich seyn würde. Weil das entstandene Kupferoxydul durch

die Glätte gebunden wird, so kann das aus der Glätte reducirte Blei nicht auf das Kupferoxydul einwirken, und daher enthalten auch die Werke kein Kupfer.

Kupferoxyd und *Bleiglanz* zersetzen sich sehr leicht, unter Entwickelung von schwefeliger Säure. Es entstehen regulinisches Kupfer (ohne dass sich regulinisches Blei bildet) und ein oxydirtes Gemisch von Kupferoxydul und Glätte. 3 Gewichtstheile Bleiglanz sind hinreichend, um 4 Theile Kupferoxyd (todt gerösteteten Kupferstein) zu zerlegen. Dieses gegenseitige Verhalten des Kupferoxyds und des Bleiglanzes sind nicht geeignet, um den Silbergehalt des Kupferoxyds im Grossen zu gewinnen. Wenn nämlich auch der ganze Silbergehalt des gerösteten Kupfersteines (welcher sich als Silberoxyd darin befindet) mit dem reducirten Kupfer in Verbindung träte, und wenn das oxydirte Gemisch keine Spur von Silberoxyd zurück hielte: so würde dadurch für die Silberscheidung nichts weiter gewonnen seyn, als dass das, vorher mit dem ungerösteten und demnächst mit dem gerösteten Kupfersteine verbundene, Silber jetzt mit dem regulinischen Kupfer in Verbindung getreten wäre, nur dass das vorher mit vielem Kupfer im Schwefelkupfer, oder im Kupferoxyde, verbundene Silber jetzt in einer geringern Quantität Kupfer concentrirt ist, weil ein grosser Theil des Kupfers als Kupferoxydul mit dem Bleioxyd in Verbindung getreten ist. Enthielt der Bleiglanz Silber, so tritt der Silbergehalt desselben an das reducirte Kupfer.

Kupferoxyd und *Schwefelkupfer* wirken, unter Entbindung von schwefeligsaurem Gase, sehr leicht auf einander. 2 Mischungsgewichte Kupferoxyd und 1 Mischungsgewicht Schwefelkupfer werden gänzlich in Kupferoxydul umgeändert. Gleiche Mischungsgewichte Kupferoxyd und Schwefelkupfer werden sich vollständig zu regulinischem Kupfer reduciren. Bei einem grössern Verhältnisse des Schwefelkupfers wird noch Kupferstein unzerlegt bleiben. *Kupferoxyd* und *Schwefeleisen* zersetzen sich ebenfalls, und es wird Schwefelkupfer ge-

bildet. Dagegen scheinen *Schwefelkupfer* und *Eisenoxyd* nur eine sehr schwache Einwirkung auf einander auszuüben. Eisenoxydul, welches an Kieselerde gebunden ist, und sich im Silicatzustande befindet, ist ohne Einwirkung auf das Schwefelkupfer. — *Schwefelkupfer* wird durch regulinisches *Eisen* sehr unvollkommen zerlegt. Der sich bildende Stein enthält Schwefelkupfer und Schwefeleisen; es wird nur wenig regulinisches Kupfer abgeschieden, welches durch etwas Eisen verunreinigt ist. Ein anderer Theil Eisen nimmt etwas Kupfer auf, und es entstehen auf solche Art zwei regulinische Verbindungen von eisenhaltigem Kupfer und von kupferhaltigem Eisen. — Die *kohlensauren Alkalien* und *alkalischen Erden* sind ohne alle Wirkung auf das Schwefelkupfer, und die ätzenden Alkalien bewirken nur eine höchst unvollkommene Zersetzung. Diese findet aber gar nicht Statt, wenn Kieselerde vorhanden ist, durch welche die Alkalien und Erden gebunden werden.

Die Verbindungen des Kupfers mit den Metallen der Alkalien und der Erden, und der Einfluss, den diese auf das Verhalten des Kupfers äussern, sind noch ganz unbekannt. Vom Kalium ist schon oben bemerkt worden, dass es die Festigkeit des Kupfers nicht, oder wenigstens nicht in einem bemerkbaren Grade zu vermindern scheint. Auch das Calcium soll nicht nachtheilig auf die Beschaffenheit des Kupfers wirken; es ist aber nicht bekannt, ob das Calcium, eben so wie das Kalium, die Eigenschaft besitzt, das Steigen des Kupfers beim Erstarren in den Formen, in welche es ausgegossen wird, zu verhindern.

---

2. *Ueber Krystallisation einiger Metalloxyde,*

von

Becquerel *).

Man hat bereits, durch Anwendung gewöhnlicher chemischer Hülfsmittel, oder elektrischer Kräfte, die Kry-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. LI. S. 101 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

stallisation mehrerer Metalle und einiger Oxyde bewerkstelligt; die Zahl dieser Krystallisationen ist aber noch ziemlich beschränkt, besonders bei den wasserleeren Oxyden. Diess rührt von den Verfahrungsweisen her, deren man sich bedient hat.

Ich hatte die Idee, das Kaliumhyperoxyd als Auflösungsmittel der Oxyde anzuwenden, indem es, seines hohen Oxydationgrades wegen, nicht fähig seyn kann mit jenen so dauernde Verbindungen einzugehen, wie das Kali, welches eine mächtigere Base ist.

Es ist bekannt, dass, wenn Kali in einem offenen Schmelztiegel geschmolzen wird, es einen Theil seines Wassers verliert, und aus der Luft dafür Sauerstoff anzieht, um sich in Kaliumhyperoxyd umzuwandeln. Giesst man, sobald der Tiegel erkaltet ist, Wasser auf das Hyperoxyd, so findet Entwickelung von Sauerstoff Statt. Bringt man in einen ähnlichen Tiegel 0,5 Grm. Kupferoxyd nebst 2 oder 3 Grm. mit Alkohol gereinigten kaustischen Kalis, und steigert man die Temperatur einige Augenblicke lang bis zum anfangenden Rothglühen: so wird das Oxyd vollständig aufgelöst. Behandelt man die Masse nach dem Erkalten mit Wasser, so entwickelt sich reines Sauerstoffgas, woraus folgt, dass sich Kaliumhyperoxyd gebildet hatte; es lagert sich dann Kupferoxyd ab, theils in Flocken, theils in kleinen Krystallen, von denen einige zuweilen eine Länge von 1 oder 2 Millim. besitzen, wenn ein Theil des Kalis in Hyperoxyd umgewandelt, und das Erkalten langsam vor sich gegangen war. Diese Krystalle sind reguläre Tetraëder von lebhaftem metallischen Glanze. Sie bilden sich im Augenblicke des Erstarrens, denn man kann sie in der starren Masse vor dem Auswaschen unterscheiden; sie enthalten keine Spur von Kali und besitzen alle dem Kupferoxyd eigenthümliche Eigenschaften. Bemerken muss ich noch, dass der Erfolg des Versuches von der Reinheit des Kalis abhängt; bei Anwendung von blos mit Kalk bereitetem, und nicht durch Alkohol gereinigtem, kaustischen

Kali erscheinen kaum Spuren von Krystallen in dem Niederschlage.

Es lassen sich hier folgende zwei Fragen aufwerfen: Bildet etwa das Kali zwei Verbindungen mit dem Kupferoxyde, wovon die eine beim Ausschlusse des Wassers dauernd ist, die andere unter einer gewissen Temperatur zerlegt wird? oder besitzt vielleicht das Kaliumhyperoxyd, dessen Bildung durch die Entwickelung von Sauerstoff angezeigt wird, die Eigenschaft, bei einer gewissen Temperatur einen Theil des Kupferoxyds aufzulösen, während der andere sich mit dem unzersetzten Kalihydrate verbindet? Folgender Versuch wird zur Entscheidung führen.

In eine, an einem Ende verschlossene, Glasröhre wurden 0,1 Grm. Kupferoxyd nebst einigen Decigrammen Kali gethan; das andere Ende der Röhre wurde an der Lampe ausgezogen, dann, als ein Theil Wasser verjagt worden war, zugeschmolzen. Die Temperatur wurde bis zum anfangenden Rothglühen gesteigert Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Wasser behandelt; Kupferoxyd in Flocken, ohne Beimischung von Krystallen, fiel nieder, folglich war dieses Oxyd in gewöhnlicher Weise vom Kali aufgelöst gewesen. Da keine Bildung von Hyperoxyd stattgefunden hatte, so beweist dieser Versuch, dass die Gegenwart dieses Körpers die bedingende Ursache für die Krystallisation des Kupferoxydes gewesen war. Was noch zur Rechtfertigung dieser Ansicht beiträgt, ist der Umstand, dass Behufs des Gelingens sehr reines Kali angewandt werden muss; denn bildeten sich wirklich zwei Verbindungen des Kupferoxydes mit Kali, warum sollte man sie nicht auch mit weniger reinem Kali erhalten können? Man kann einwenden, dass, da die Verwandtschaft zwischen Kali und Kupferoxyd nicht gross ist, sie zwischen diesem und dem Kaliumhyperoxyde noch geringer seyn müsse; ich erwidere darauf, dass die Verbindung dieses letztern weniger dauerhaft ist, als die des erstern, weil sie doch schon unter einer gewissen Temperatur wieder zerlegt wird.

Die Bildung von Kupferoxydkrystallen geht in allen Fällen vor sich, wenn der Tiegel lange genug erhitzt wor-

den ist, dass sich Kaliumhyperoxyd erzeugen könne; wird er aber eine Zeit lang der Rothglühhitze ausgesetzt, so wird alles Kupferoxyd in Oxydul verwandelt, dessen Krystalle eine ziegelrothe Farbe besitzen und viel kleiner sind, als die des Oxyds. Es ist schwierig zu ermitteln, ob das Oxyd bei dieser Umwandelung einen Theil seines Sauerstoffs an das Kaliumoxyd abgetreten, wodurch dieses in Hyperoxyd übergegangen, oder ob dieser Sauerstoff, in Folge der zwischen dem Kupferoxydul und dem Kali oder dem Kaliumhyperoxyde stattfindenden Verwandtschaft, sich entbunden hat. Dieselbe Schwierigkeit herrscht hier wie bei dem Oxyde.

Bleioxyd, anstatt des Kupferoxyds angewandt, liefert quadratische Blätter und selbst kleine Würfel, wenn man den Tiegel eine kurze Zeit lang der Wirkung der Wärme aussetzt; lässt man diese aber eine längere Zeit einwirken, so geht das Oxyd in Hyperoxyd über, welches in sechseckigen Blättern von flohbrauner Farbe und gelbem Widerscheine krystallisirt.

Phosphorsaures und flusssaures Bleioxyd, in gleicher Weise behandelt, werden vom Kali vollständig zerlegt; man erhält, je nach der Dauer des Versuchs und dem Grade der Hitze, Krystalle von Oxyd oder Hyperoxyd.

Glätte liefert zwar krystallinische Blätter durchs Schmelzen; ich wüsste aber nicht, dass man den eben beschriebenen ähnliche Krystalle beobachtet hätte.

Herr *Chevreul* hatte bereits beobachtet, dass beim Erhitzen von Kali und bleioxydhaltigem Glas in einem Platintiegel, das Bleioxyd in metallisches Blei, welches sich mit dem Platin legirte, und in Hyperoxyd, welches beim Auflösen der Masse in Wasser in krystallinischen Körnern sich absonderte, umgewandelt werde. Dieses Resultat gehört in den Kreis der eben dargelegten Thatsachen, es ist also in dieser Beziehung unnütz mehr daüber zu sagen.

Kobaltoxyd wurde mittelst desselben Verfahrens in quadratischen Blättern erhalten, welche zu demselben Krystallsysteme, wie die Krystalle des Hyperoxydes,

mit denen sie isomorph sind, zu gehören scheinen. Zinkoxyd erscheint in Form von krystallinischen Nadeln von schmutzig gelber Farbe.

Mit dem Nickeloxyde, welches dem vorhergehenden sehr nahe steht, habe ich bis dahin nichts erhalten können.

Eisenoxyd, welches sich mit Hülfe der Wäme sehr gut in Kaliumhyperoxyd auflöst, scheidet sich beim Auswaschen, nicht in kleinen Krystallen, sondern in rothen Flocken, unter lebhafter Entwickelung von reinem Sauerstoffgas, aus.

Die Oxyde des Mangans und überhaupt alle Oxyde, welche mit den Kali Salzverbindungen eingehen, konnten nach obiger Methode nicht krystallisirt erhalten werden.

Ich glaube, das eben dargelegte Verfahren werde dazu dienen können, noch andere im Körper krystallisirten Zustande zu erhalten.

In einem Anhange giebt Herr *Becquerel* Nachricht von einigen antiken Metallgegenständen, welche durch spontane Zersetzung eine Veränderung ihrer chemischen Beschaffenheit erlitten haben. Diese Gegenstände waren:

1. Drei römische Denkmünzen, welche vollkommen in Kupferoxydul verwandelt sind, ohne dass der ursprüngliche Körper irgend eine Auflösung erlitten haben konnte, indem die Form dieser Münzen, so wie auch ein Theil ihres Gepräges, erhalten sind. Das Zinn, oder das andere mit dem Kupfer legirte Metall, muss beim Beginne der Oxydation durch Cementationswirkung von innen nach aussen übergeführt worden seyn.

2. Eine antike Lampe aus Bronze, welche mit einer Kruste von kohlensaurem Kupfer bedeckt ist, unter der sich schöne, den kubischen und kubo-oktaëdrischen Varietäten angehörende, Krystalle von Kupferoxydul finden; diese Krystalle sind ausgezeichnet durch ihre Grösse und ihren Glanz.

3. Mehrere antike Medaillen, welche fast völlig zersetzt und mit kleinen Krystallen von grünem und

blauem kohlensauren Kupfer bedeckt sind. Die Bronze bedeckt sich zwar auch mit der Zeit mit grünem kohlensauren Kupfer, welches von den Alterthumskennern *Patina* genannt wird, ich wüsste aber nicht, dass man schon Krystalle von jenen Carbonaten beobachtet hätte, welche dem blosen Auge sichtbar und mittelst des Mikroskopes bestimmbar sind. Die grünen Krystalle sind gerade rhombische Prismen, mit zweiflächigen Endspitzen, ähnlich dem derselben Substanz, welche sich in gewissen Kupfererzen finden.

---

3. *Ueber das färbende Princip der Carneole,*

von

H. Gaultier de Claubry).*

Man hat bis dahin angenommen, dass die Carneole durch Eisenoxyd gefärbt seyen; eine Beobachtung *Dufay's*, welche sich in den Denkschriften der Akademie für das Jahr 1732 (S. 169) verzeichnet findet, schien mir indess einigen Zweifel in dieser Beziehung zurück zu lassen.

Dufay hat gesagt, dass wenn man den Carneol für sich allein erhitzt, dieser Stein keine Veränderung erleidet; erhitzt man ihn stufenweise, so dass er nicht zerspringt: so behält die Farbe fast ihre ganze Intensität, vorausgesetzt, dass man die Erhitzung nur nicht zu lange fortsetze. Hatte man aber den Stein mit einem Cemente, worin Eisenoxyd enthalten ist, bedeckt, und erhitzt ihn dann: so verschwindet die Farbe in allen mit dem Cemente bedeckten Puncten, so dass man durch dieses Mittel Zeichnungen auf dem Carneole hervorbringen, und durch nachherige Bearbeitung desselben mit dem Steinschleiferrade verschiedenartige Wirkungen hervorrufen kann. Bedeckt man hingegen den Stein mit demselben Cement, und entblöst dann alle diejenigen Theile, an

---

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. L. S. 438 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

denen man die natürliche Farbe beibehalten will: so erhält man rothe Zeichnungen auf weissem Grunde.

In der Meinung, dass diese Erscheinung in der Desoxydation irgend einer im Carneol enthaltenen Substanz ihren Grund haben könnte, erhitzte ich in einer Porcellanretorte Bruchstücke dieses Steines mit Kupferoxyd bis zum Rothglühen, und beobachtete dabei eine merkliche Gasentwickelung, welche mit Unterbrechung und stufenweise vor sich ging. Dieses Gas schien mir Kohlensäure zu seyn.

Als ich den Versuch mit Anwendung eines Gemengs aus gleichen Theilen Carneolpulvers und frisch geglüheten Kupferoxydes, welches ich noch warm in die Porcellanretorte brachte, wiederholte: so beobachtete ich eine viel deutlichere Gasentwickelung; ich erhielt, nach Abzug der zuvor in den Gefässen enthaltenen Luft, auf 100 Grm. Carneol etwas über 29 Kub. Centim. Kohlensäuregas.

Da die von mir angewandten Carneole geschnitten gewesen waren, so hätte man vermuthen können, dass sie, zum wenigsten an der Oberfläche, von dem Oele, womit sie polirt worden waren, durchdrungen wären. Um diesen Anlass zum Irrthume zu vermeiden, liess ich feines Carneolpulver mit Kalilauge kochen, und erhitzte dann die wohl ausgewaschene und getrocknete Substanz in einer Porcellanretorte bis zum Rothglühen. Es entwichen Gase, welche über Quecksilber gesammelt wurden, und eine geringe Menge Flüssigkeit. Der Rückstand in der Retorte war graulich, die Flüssigkeit reagirte sehr sauer und besass einen sehr deutlichen Geruch nach empyreumatischem Oele; das Gas wurde zum Theile durch Kali absorbirt, der Rückstand brannte mit blauer Flamme und fällte nach der Verbrennung Kalkwasser. Ammoniak konnte ich in den Producten nicht auffinden. 100 Grm. Carneol erlitten bei dieser Operation einen Gewichtsverlust von 1,169 Grm.

Diese Thatsachen scheinen mir keinen Zweifel über das Daseyn einer organischen Substanz im Carneole, wel-

cher dieser letztere seine Farbe verdankt, übrig zu lassen. Es ist mir nicht bekannt, dass bis dahin das Daseyn eines ähnlichen färbenden Stoffs in natürlichen Silicaten bezeichnet worden wäre; indess habe ich doch sehr oft beobachtet, dass, wenn man Kieselerde aus Feuerstein bereitet, diese stets eine dunkelgraue Färbung zeigt, welche durch Rothglühen vollständig verschwindet; es ist wahrscheinlich, dass diese Erscheinung mit der eben besprochenen, welche mir von Wichtigkeit für die Geologie zu seyn scheint, im Zusammenhange steht*).

Ich beschäftige mich gegenwärtig mit der Untersuchung, ob noch andere Varietäten des Quarzes, oder andere Mineralien überhaupt, Substanzen einschliessen, welche derjenigen ähnlich wären, von der eben die Rede war.

Nachschrift. Nachdem ich die gegenwärtige Notiz der Akademie bereits überreicht hatte, habe ich zwei Analysen des Herrn *Berthier* aufgefunden, wovon die eine den Rosenquarz von *Quincy*, im Departement des Cher, die andere ein quarziges Mineral von *Confolens*, im Departement der Charente, betrifft, welche beide als färbendes Princip eine organische Substanz enthalten. (*Annales des Mines* T. X. S. 272. u. T. XIII. S. 218).

Wiewohl nun zwischen der Formation dieser Substanzen und der der Carneole eine grosse Verschiedenheit obwaltet, indem erstere der Kalkformation, letztere der Trappformation angehören, und die Gegenwart einer organischen Substanz in den letzteren, deren Härte so bedeutend ist, ein besonderes Interesse darbietet: so muss ich doch den obigen Ausspruch als irrig zurücknehmen, welchem zu Folge bis dahin noch keine Substanz dieser

*) Bemerken will ich, dass man mit dem Namen *durchsichtiger Stinkquarz* eine Varietät des Quarzes bezeichnet hat, welche beim Stossen und Reiben einen stinkenden Geruch verbreitet, der sich zugleich mit der graulich weissen Farbe des Minerales verliert, wenn dieses bis zum Rothglühen erhitzt wird.

Art in natürlichen Silicaten vorgefunden worden seyn sollte.

Erinnern muss ich auch noch, dass Herr *Knox* in vielen Steinen Bitumen gefunden hat (*Ann. de Ch. et de Ph.* XXV. S. 178.)

---

4. *Notiz über eine neue Verbindung von Chlor, Schwefel und Zinn*,

von

J. Dumas *).

(Vorgetragen in der Sitzung der philomathischen Gesellschaft zu Paris vom 30. Juli 1832.)

Herr *Wöhler* hatte bei seiner Arbeit über das Aluminium bemerkt, dass das Chlorür dieses Metalles Schwefelwasserstoff zu absorbiren fähig sey. Diese Eigenschaft scheint mir, wenn auch nicht überhaupt allen Metallchloriden, doch mindestens einer grossen Anzahl derselben zuzukommen. Unter denen, welche diese Eigenschaft besitzen, scheint das Doppelt-Chlorzinn, der sogenannte *Libav*'sche Liquor, am geeignetesten zu seyn, dieselbe klar vor Augen zu führen.

Diese Flüssigkeit absorbirt das Schwefelwasserstoffgas in grosser Menge; sie verändert dabei ein wenig ihre Färbung und nimmt einen gelblichen oder rosenfarbigen Schein an. Wenn sie mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, findet beim fortgesetzten Hindurchleiten desselben keine Absorption mehr Statt.

Die in dieser Weise erhaltene Flüssigkeit ist vollkommen klar, schwach rosenroth oder gelblich gefärbt, und dichter als Wasser. In Berührung mit diesem letztern zersetzt sie sich augenblicklich in Schwefelzinn, welches niederfällt, und in Doppelt-Chlorzinn, welches aufgelöst bleibt. Hitze bringt dieselbe Wirkung hervor; dann aber wird das Chlorzinn verflüchtigt, während das Schwefelzinn zurückbleibt. Sie liefert bei Behandlung mit Wasser 25,070 Doppelt-Schwefelzinn.

---

*) Aus dem *Journ. de Chim. méd.* Dec. 1832 S. 748—749 übersetzt vom Herausgeber.

Ich glaube, dass der Schwefelwasserstoff nicht in [illegible]tur vorhanden ist in dieser Flüssigkeit, sondern vielmehr Erzeugung von freigewordenem Salzsäure - Gas und von mit dem Chlorzinn sich vereinigenden Doppelt - Schwefelzinne bewirkt hat.

Man kann es daher als aus

1 At.	Doppelt - Schwefelzinn	1137	= 25,9
2 „	Doppelt - Chlorzinn	3238	= 74,1
		4375	100,0

bestehend betrachten.

Andere Arbeiten gestatten mir nicht, mich mit dieser Gattung von Untersuchungen zu beschäftigen; aber ich habe Resultate hindurch blicken sehen, welche interessante Thatsachen für die Wissenschaft versprechen, insofern irgend ein junger Chemiker diesen Gegenstand verfolgen und sich mit der wechselseitigen Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases und der sauren Chloride beschäftigen wollte.

---

5. *Ueber Darstellung einiger Manganverbinduugen.*

Durch allmäliges Erhitzen eines Gemengs aus gleichen Theilen Manganhyperoxyds und Salmiaks bis zum Glühen, Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser, Filtriren und Abdampfen, lässt sich in der kürzesten Zeit reines eisenfreies Mangan - Chlorür darstellen. Diese Methode, welche zuerst von *Faraday* angegeben worden, kann auch auf die Darstellung eines reinen schwefelsauren Manganoxydulsalzes angewandt werden; man darf nur den Salmiak mit schwefelsaurem Ammoniak vertauschen und übrigens in gleicher Weise verfahren. *Fischer*'s Methode, das letztere Salz durch Glühen von Braunstein mit Eisenvitriol zu bereiten, wurde sehr unpraktisch befunden.

Manganoxydul, welches sich an der Luft nicht verändert, haben *Liebig* und *Wöhler* durch Schmelzen eines Gemengs aus geschmolzenem Manganchlorür, Salmiak und kohlensaurem Natron und Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser bereiten gelehrt*). *D.*

*) *Poggendorff's* Ann. XXI. S. 584.









